

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA CURSO DE
PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**EFEITO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA E DO TAMANHO DE
PARTÍCULA NA POROSIDADE E NO COMPORTAMENTO AO
DESGASTE ABRASIVO DE UMA FRITA
TRANSPARENTE REFORÇADA COM SILICATO DE ZIRCÔNIO**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

ANTONIO PEDRO NOVAES DE OLIVEIRA

FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO DE 1993

**EFEITO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA E DO TAMANHO DE
PARTÍCULA NA POROSIDADE E NO COMPORTAMENTO AO
DESGASTE ABRASIVO DE UMA FRITA
TRANSPARENTE REFORÇADA COM SILICATO DE ZIRCÔNIO**

ANTONIO PEDRO NOVAES DE OLIVEIRA

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA,
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO FABRICAÇÃO MECÂNICA, APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**



Prof. Dr. Eng. ORESTES ESTEVAM ALARCON - ORIENTADOR



Prof. Dr. Ing. BEREND SNOEIJER-COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA :



Prof. Dr. Eng. ORESTES ESTEVAM ALARCON



Prof. Dr. Ing. ALOISIO NELMO KLEIN



Prof. PhD. EDGAR DUTRA ZANOTTO

***À minha esposa, Sônia e às minhas filhas
Bianca e Karine, aos meus pais, Adherbal e
Aparecida e aos meus sogros, Antônio e
Iraides.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao prof. Orestes Estevam Alarcon à proposição do tema, orientação e empenho na busca de recursos para a realização desta dissertação, bem como, pela amizade.

Agradeço, igualmente, aos professores Aloísio Nelmo Klein e Edgar Dutra Zanotto, pela participação como membros da banca examinadora.

Agradeço o auxílio do prof. Milton Antonio Zaro do DEMEC - UFRGS, pelo desenvolvimento do reflectômetro modelo POZ - 01, que muito contribuiu para discutir e interpretar os resultados contraditórios entre as medidas do desgaste abrasivo pelo método PEI e rugosímetro.

Agradeço à Empresa ELIANE - Revestimentos Cerâmicos pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho e pelo uso de suas instalações, e em particular o seu diretor industrial Adriano Lima e o engenheiro Francisco Guimarães da Rosa.

Agradeço à EMBRACO pelas análises realizadas em seu microscópio eletrônico.

Agradeço ao bolsista de iniciação científica José Francisco Marana Feijão pelo auxílio e dedicação na realização dos ensaios.

Agradeço ao mestrando Adriano M. Bernardin pelo auxílio na edição final desta dissertação.

Enfim, agradeço a todas as pessoas com as quais mantive contato enquanto aluno de pós graduação, e que colaboraram para o sucesso desta etapa vencida.

ÍNDICE

APRESENTAÇÃO	i
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 - Teoria - Projeto da microestrutura	01
1.1.1 - Modelo quantitativo microestrutural	02
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - VIDRADOS	04
2.1 - Introdução	04
2.2 - O estado vítreo	05
2.3 - Propriedades físicas	08
2.3.1 - Viscosidade e tensão superficial	08
2.4 - Ciclo de queima de vidrados	12
2.4.1 - Estágio de aquecimento	13
2.4.2 - Estágio de resfriamento	15
2.5 - Resistência à abrasão de vidrados	17
2.5.1 - Comportamento ao desgaste	17
2.5.2 - Determinação da resistência à abrasão	18
2.5.3 - Fatores que afetam a perda de aspecto de uma superfície vidrada	20
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 - Introdução	22
3.2 - Projeto da microestrutura	22
3.3 - Matérias primas	22
3.3.1 - Moagem das matérias primas	22
3.3.2 - Mistura das matérias primas	24
3.4 - Determinação da curva de viscosidade da frita	24
3.4.1 - Determinação da temperatura T_m	24
3.4.2 - Determinação das temperaturas T_g e T_w	24
3.4.3 - Curva de viscosidade	25
3.5 - Aplicação do vidro	26
3.6 - Processo de queima	26
3.7 - Caracterização da resistência à abrasão	26
3.7.1 - Método da avaliação visual - PEI	26
3.7.2 - Método da rugosidade	27
3.7.3 - Medida da quantidade relativa de luz refletida	28
3.8 - Caracterização microestrutural	30
3.8.1 - Preparação de amostras	30
3.8.2 - Análise da microestrutura	30

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 - Caracterização física da frita	32
4.1.1 - Variação dimensional vs. temperatura	32
4.1.2 - Viscosidade vs. temperatura	32
4.2 - Caracterização microestrutural	34
4.2.1 - Análise da microestrutura	34
4.3 - Caracterização da resistência à abrasão	38
4.4 - Estudo do mecanismo de desgaste	38
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	45
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
TRABALHOS PUBLICADOS RELACIONADOS COM O TEMA DA DISSERTAÇÃO	50
ANEXO I	51
ANEXO II	53
ANEXO III	55
ANEXO IV	56

RESUMO

Testes de abrasão empregando as técnicas de avaliação visual-PEI, rugosidade e reflexão da luz, foram realizados com o propósito de investigar os efeitos do tamanho e da fração volumétrica de uma fase de reforço, na porosidade e no mecanismo de desgaste abrasivo de vidrados cerâmicos. Com esta finalidade utilizou-se o conceito de projeto microestrutural, elaborado a partir de critérios quantitativos, relacionando a fase de reforço e o comportamento ao desgaste abrasivo à três corpos. Observou-se que a resistência ao desgaste aumenta quando ambos, tamanho e livre caminho médio da fase de reforço diminuem e sua fração volumétrica aumenta. Foi observado, também, que uma redução da porosidade ocorre quando o tamanho e a fração volumétrica da fase de reforço diminui. A observação da superfície abrasionada mostrou que o mecanismo de desgaste produzido pelo método de ensaio PEI, é caracterizado por fraturas múltiplas do tipo concoidal, originadas na matriz vítrea, as quais podem ser estudadas a partir de modelo de indentação para materiais frágeis.

ABSTRACT

Abrasion tests using the PEI-visual evaluation, rugosity and light reflection techniques, were carried with the purpose to investigate the size and volumetric fraction effects of a reinforcing phase, in the porosity and abrasive wear mechanism of ceramic glazes. With this finality the microstructural design concept was used, elaborated from quantitative criteria, relating the reinforcing phase and the abrasive wear behaviour of three bodies. It was observed that the wear resistance increases when both, size and mean free path of the reinforcing phase decrease and its volumetric fraction increases. It was also observed, that a porosity reduction occurs when the size and volumetric fraction of the reinforcing phase decrease. The abraded surface observation shows that the wear mechanism produced by the PEI - test method, is characterized by multiple fractures of the conchoidal type, originated in the vitreous matrix, which can be evaluated from the indentation model for brittle materials.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a pesquisa e desenvolvimento relacionada à tecnologia de fabricação de vidrados cerâmicos tem contribuído muito para a melhoria da qualidade dos produtos cerâmicos, o que tem influenciado significativamente no aumento da vida útil desses produtos. Publicações recentes [1, 2, 3, 4, 5] mostram que essas pesquisas estão direcionadas, na maioria dos casos, ao estudo da resistência à abrasão. Das propriedades finais de um vidrado, cuja finalidade é atuar como revestimento de produtos cerâmicos destinados a cobrir as superfícies nos mais diversos setores da sociedade, a resistência à abrasão é uma das principais, pois é decisiva na seleção de produtos para uma dada aplicação. A resistência à abrasão de vidrados para pisos cerâmicos é uma propriedade complexa, já que seu controle depende de variáveis que possuem certa relação, mas são por natureza independentes entre si: (i). taxa de remoção de material (característica física) e (ii) perda de contraste e/ou brilho (característica estética). A variação da taxa de remoção de material está associada às propriedades individuais das partículas endurecedoras e da matriz, parâmetros geométricos microestruturais e a porosidade residual, ao passo que, o aspecto estético, além de depender destas propriedades, necessita uma combinação adequada de brilho e cores.

Com base nestes aspectos, e considerando que os vidrados possuem comumente uma microestrutura que os caracterizam como materiais compósitos [matriz vítrea contendo porosidade residual (bolhas) e partículas cristalinas duras dispersas], este trabalho tem por objetivos:

Geral - estudar o efeito da fração volumétrica e parâmetros geométricos microestruturais no comportamento ao desgaste abrasivo e no desenvolvimento da porosidade de vidrados constituídos por uma matriz vítrea (frita transparente brilhante) reforçada por partículas cristalinas de silicato de zircônio com tamanhos, quantidades e distribuições controlados.

Específicos - Estabelecer uma metodologia que possibilite o projeto de microestruturas de elevado desempenho, e o entendimento dos possíveis fatores controladores e limitadores da resistência à abrasão. Conhecendo-se os fatores microestruturais, controladores da resistência à abrasão, pode-se projetar e obter uma microestrutura adequada ao uso que maximize o desempenho.

1.1 - TEORIA - PROJETO DA MICROESTRUTURA

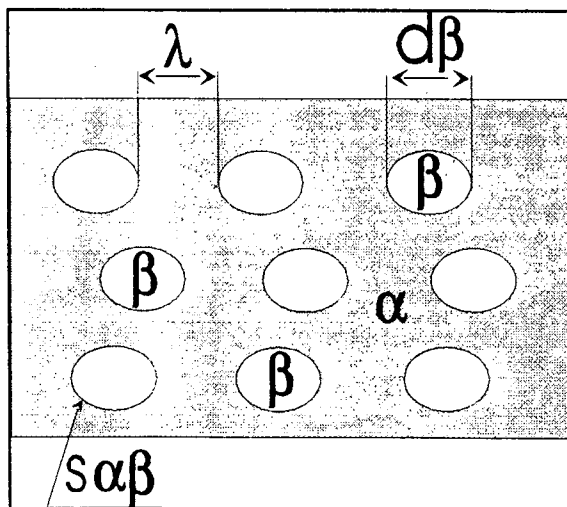
Materiais frágeis, como é o caso de vidrados para cerâmica de revestimento, são materiais que quando sujeitos à ação abrasiva apresentam gradativamente perda de massa resultante de um processo contínuo de fraturas causadas por tensões superficiais as quais estão relacionadas à fenômenos complexos que ocorrem no material, pela interação entre trincas e parâmetros microestruturais, durante todo o processo de desgaste. A partir de tais observações e com uma abordagem científica, pode-se estabelecer relações de causa-efeito entre o tipo de solicitação e a resposta da microestrutura à fratura, fornecendo os elementos básicos para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e tenazes, através de modificações pertinentes a microestrutura, via processo de fabricação. Isto é, conhecendo-se os fatores microestruturais que limitam a resistência do material à nucleação e propagação de trincas, tem-se a resposta para a melhoria do processo de fabricação do material. Baseado nestes aspectos é que o projeto da microestrutura,

segundo a concepção deste trabalho, vem colaborar para se formular vidrados com um enfoque particular e original nessa área.

As camadas de vidrados aplicadas ou depositadas sobre a massa cerâmica são sistemas multifásicos. Suas microestruturas consistem de uma elevada fração volumétrica de precipitados (fases cristalinas) ou fases dispersas insolúveis ou parcialmente solúveis que têm uma dureza igual ou maior que as partículas abrasivas. Essas fases de reforço são obtidas durante o processo de resfriamento ou são diretamente introduzidas na matriz vítrea (frita) formando o compósito desejado. As fases de reforço fornecem uma boa proteção contra a abrasão, enquanto que a matriz é responsável pela formação da interface vidrado-massa cerâmica. Tradicionalmente o desenvolvimento da técnica de formulação de vidrados de elevada resistência à abrasão tem sido realizada a partir de comprovações experimentais (testes de desgaste abrasivo), porém, sem controle das variáveis microestruturais, dependendo geralmente da composição química, ciclo de queima e do tempo de moagem dos componentes que participam do vidrado. O propósito principal deste item é propor um modelo quantitativo microestrutural desenvolvido para a realização deste trabalho, com a finalidade de melhor entender o papel da microestrutura e em especial da fase de reforço no comportamento ao desgaste abrasivo de vidrados.

1.1.1 - MODELO QUANTITATIVO MICROESTRUTURAL

A figura 1 apresenta os parâmetros importantes para a análise quantitativa microestrutural estabelecido para materiais bifásicos [28,34,36,37,38].



$$\lambda = \frac{2d\beta(1-fv\beta)}{3fv\beta} \quad (1)$$

$$S\alpha\beta = \frac{6fv\beta}{d\beta} \quad (2)$$

Onde:

$fv\beta$ = fração volumétrica da fase β [-];

$d\beta$ = diâmetro da fase β [μm];

λ = livre caminho médio entre a fase β [μm];

$S\alpha\beta$ = área interfacial total. [$\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$]

Fig. 1 - Parâmetros microestruturais para um material compósito bifásico.

O comportamento ao desgaste depende de vários fatores como discutido anteriormente. O mecanismo de desgaste é o aspecto mais importante. Sob condições definidas, uma dada fase apresenta um modo específico de desgaste e uma taxa de desgaste, a qual é controlada por suas propriedades individuais. Conseqüentemente, quando várias fases são combinadas, formando um material multifásico, espera-se que o comportamento geral seja uma função da contribuição respectiva de cada fase. Baseado nesta aproximação, a resistência ao desgaste foi matematicamente descrita por Khrushchov em [6] como uma função linear da fração volumétrica das fases presentes. Garrison em [6] demonstrou que o modelo matemático de khrushchov prediz o comportamento ao desgaste de materiais multifásicos somente quando cada fase apresenta uma taxa de desgaste proporcional a

força aplicada, que é o caso de materiais dúcteis. No entanto, quando se trata de fases duras e materiais cerâmicos a taxa de desgaste não é linear. Outro ponto importante é a resistência de ligação interfacial partícula-matriz.

O modelo proposto no presente trabalho conforme a figura 1 é baseado na não interação das fases e assume-se que as partículas de reforço são uniformes e esféricas. De maneira a entender melhor os mecanismos envolvidos no sistema tribológico como um todo, será discutido a seguir a interação entre os fatores geométricos. A ação abrasiva total nos sistemas multifásicos é considerada ser a soma macroscópica de cada efeito microscópico produzido por cada partícula abrasiva individual. Cada um destes microeventos de desgaste geram uma ranhura no material. É esperado que o papel do reforço de uma fase dispersa possa mudar quando o tamanho e o livre caminho médio desta é maior ou menor que a dimensão da partícula abrasiva. Este conceito reflete a intensidade do fenômeno de abrasão e leva em conta as propriedades abrasivas, tais como dureza, forma e tamanho incluindo a carga a qual a partícula é sujeita à superfície. A relação entre a microestrutura do compósito e o microevento abrasivo é apresentado na figura 2 de forma esquemática. A figura é baseada na análise hipotética de um compósito bifásico sujeito à abrasão.

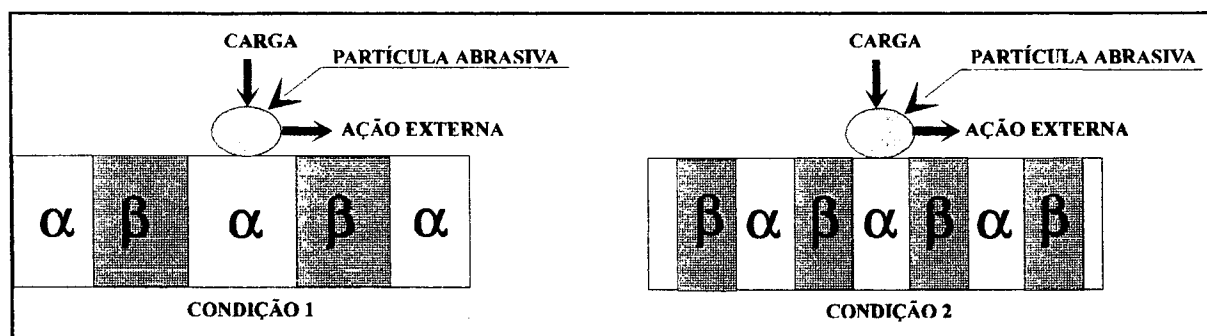


Fig. 2 - Relação entre os parâmetros microestruturais, considerando um microevento abrasivo. Condição 1: livre caminho médio maior que a partícula abrasiva; Condição 2: livre caminho médio menor que o tamanho da partícula abrasiva.

A condição 1 na fig. 2 representa uma partícula abrasiva pequena em comparação com o tamanho das fases microestruturais. As partículas desgastam as fases α e β alternativamente de uma maneira independente. Não são esperados efeitos interfaciais em grande extensão. O modo específico de desgaste de cada fase independentemente contribui para a taxa de desgaste total. Na condição 2, também na fig. 2 os parâmetros microestruturais são maiores ou iguais que o tamanho da partícula abrasiva. A ação abrasiva é simultaneamente produzida nas fases α e β e também na interface. Neste caso, a interface pode representar um papel mais importante no comportamento geral do desgaste.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

VIDRADOS

2.1 - INTRODUÇÃO

Vidrados são camadas finas e contínuas de vidro, ou vidro e cristais, com espessuras usualmente entre 75 e 500 μm , fundidos sobre a superfície de uma massa de argila, durante processo de queima [7,8,9,10]. Seus objetivos principais são, tomar o corpo cerâmico mais liso e brilhante, menos poroso, mais resistente a abrasão e a ataques químicos, e melhorar sua aparência estética.

Essencialmente, um vidrado é um vidro de silicatos, revestindo um corpo cerâmico. A principal diferença entre um vidrado e um vidro industrial, é que o vidrado ao fundir-se forma uma camada fina, com uma forte união ao corpo cerâmico, que influenciará no desenvolvimento de suas propriedades, enquanto que o vidro ao fundir-se não está unido a nenhum corpo cerâmico. Além disso, os vidrados são menos homogêneos que os vidros por serem mais porosos e conterem com frequência fases cristalinas.

Os vidrados estão intimamente relacionados com os revestimentos vítreos que cobrem a superfície de metais, os quais são conhecidos por esmaltes vítreos [11]. A diferença entre os esmaltes vítreos e os vidrados reside na natureza do substrato, ao qual eles são aplicados. Conseqüentemente, vidrados têm menos problemas de adesão ao substrato que esmaltes vítreos, apresentam um intervalo de temperaturas de queima mais amplo e diferem de composição química.

Vidrados são constituídos basicamente por elementos fundentes como os compostos de chumbo, borax, sódio e potássio; elementos refratários como, a sílica, alumina, e o silicato de zircônio; modificadores como, o silicato de zircônio, titânio, estanho, bário e outros; e aditivos de moagem que atuam como agentes de suspensão e de adesão como o caulim ou a bentonita e o CMC (carboxil metil celulose) respectivamente. Além destes, são normalmente adicionados agentes flocculantes como os cloretos de cálcio, magnésio e sódio, e alguns ácidos fracos como o ácido acético, e agentes deflocculantes como, o silicato de sódio e o carbonato de sódio. Estes elementos podem entrar na composição do vidrado sob a forma fritada quando se tratar de vidrados para pisos e azulejos ou crus quando se tratar de vidrados para sanitários e porcelana. Os vidrados são classificados segundo suas propriedades, produtos, temperaturas de queima, cor e composição química. A classificação segundo a composição química é mais abrangente e permite um estudo mais detalhado das propriedades individuais de cada óxido constituinte da composição do vidrado. Conseqüentemente, sob o ponto de vista de composição química, tem-se as seguintes classes de vidrados:

- Vidrados ao chumbo
- Vidrados a base de fundentes alcalinos
- Vidrados a base de fundentes alcalinos terrossos
- Vidrados a base de óxido bórico
- Vidrados a base de óxido de zinco

A pré-seleção do vidrado é uma etapa precedente à preparação do mesmo. Na preparação os vidrados são moidos à úmido, geralmente em moinhos de bolas e então, dispersos em água por meio de agitadores manuais ou mecânicos. O controle

granulométrico pode ser feito via peneiramento, ou por granulômetros. A água a ser utilizada deve ter suas propriedades também controladas, sendo sua quantidade ajustada em função da densidade requerida para a barbotina. A aplicação do vidro, etapa subsequente a preparação pode ser feita por véu, campana, imersão, pulverização etc., sendo esta última freqüentemente utilizada em laboratórios. O ciclo de queima constitui a última etapa do processo de fabricação de vidrados e será posteriormente discutido.

As propriedades finais dos vidrados, com base na composição química selecionada, dependem da microestrutura e de propriedades físicas importantes para o controle do processo. A microestrutura dos vidrados em geral é constituída por uma fase vítrea (matriz) com partículas cristalinas dissolvidas total ou parcialmente, e ainda, partículas cristalinas insolúveis introduzidas no processo de moagem. Um outro fator relativo à microestrutura dos vidrados, que exerce importante influência nas suas propriedades, é a sua porosidade residual. À mesma, estão associadas as características físicas e químicas do vidro e da massa. A quantidade, forma, tamanho e distribuição das fases e poros presentes são características microestruturais que estão diretamente relacionadas às propriedades finais de um produto cerâmico vidrado.

2.2 - O ESTADO VÍTREO

De um modo geral, o vidro pode ser definido [7,8,12,13] como um sólido, cujo tipo de arranjo geométrico dos átomos dos elementos que o constituem só pode ser considerado uniforme, quando consideradas pequenas regiões contendo 2 a 3 átomos, na forma de unidades estruturais. Entretanto, essas unidades estruturais, em contraste com materiais cristalinos, não se repetem quando analisada sua estrutura a grandes distâncias, traduzindo-se, portanto, num sistema que possui uma estrutura regular e periódica em pequenas distâncias e falta de ordem e periodicidade em grandes distâncias, conforme mostra esquematicamente a figura 3.

Uma primeira particularidade dos vidros é a ausência de um ponto de fusão (T_L) definido o qual só apresentam os sólidos cristalinos estequiométricos, e que representa a temperatura em que a fase cristalina coexiste em equilíbrio com a fase fundida. Os materiais vítreos quando resfriados a partir de alta temperatura passam de um modo reversível de sua forma fundida no estado líquido ao estado rígido, sem a presença de uma nova fase no sistema. Durante o resfriamento de um sólido cristalino, conforme mostram as figuras 4 e 5, ocorre uma diminuição contínua de volume A-B. Quando a temperatura de fusão T_L é alcançada tem início a cristalização, que é acusada por uma acentuada descontinuidade, caracterizada por uma brusca contração B-C.

A partir deste instante, a fase cristalina se encontra em equilíbrio estável e, ao prosseguir seu resfriamento, continua contraindo, em menor proporção que o fundido, devido ao seu menor coeficiente de expansão térmica. Se o resfriamento for suficientemente rápido, tal que a temperatura de fusão seja ultrapassada sem que se produza cristalização, a transição de líquido fundido para líquido subresfriado transcorre sem que apareça descontinuidade alguma na curva de volume específico vs. temperatura. Como a estabilidade de um líquido subresfriado é menor que a sua fase cristalina e termodinamicamente se encontra em um estado metaestável de equilíbrio, basta uma pequena perturbação para que se produza sua cristalização súbita. Em tal caso o calor liberado na cristalização elevaria novamente sua temperatura até alcançar um valor correspondente a T_L e seu resfriamento prosseguiria de acordo com a curva ideal. O aumento do grau de subresfriamento sem a presença de cristais, promove uma contração contínua até que a uma determinada temperatura aparece uma inflexão na curva, que coincide com um notável aumento de viscosidade. A zona mais ou menos ampla de temperatura em que ocorre esta mudança de inclinação se conhece pelo nome de intervalo de transformação ou transição.

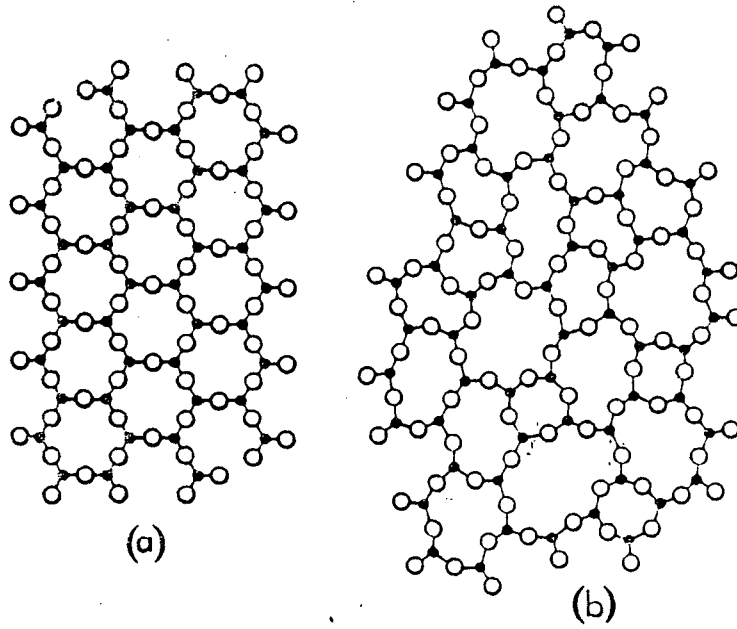


Fig. 3 - Representação esquemática da estrutura, (a). sólido cristalino, (b). vidro [9].

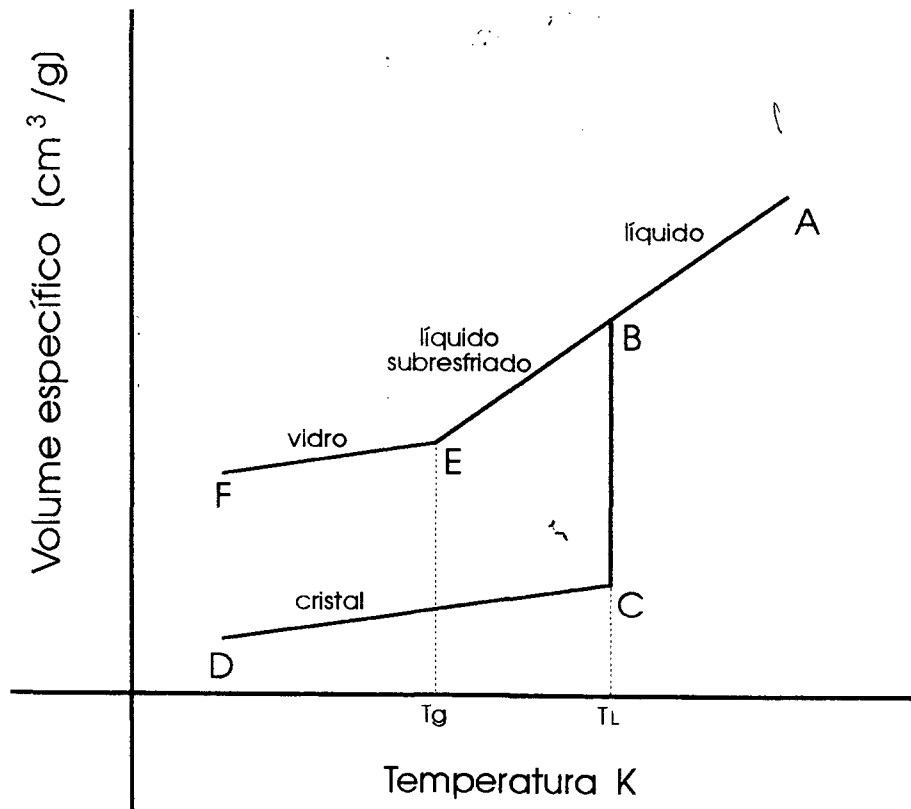


Fig. 4 - Variação do volume específico com a temperatura, de um vidro e um cristal [7].

Uma vez ultrapassado este intervalo, o corpo continua contraindo durante seu resfriamento de uma maneira constante, e a inclinação da reta E-F que representa sua contração é a mesma observada no cristal. Ao longo da zona E-F o corpo se encontra em estado vítreo. Seu equilíbrio não pode ser determinado termodinamicamente e é absolutamente instável. A amplitude do intervalo de transformação (também chamado de congelamento ou de relaxação) depende em cada caso da velocidade de resfriamento. A dependência em relação ao tempo demonstra que não se estabelece um equilíbrio termodinâmico, o que impede, por conseguinte, a aplicação de suas leis. Se a descontinuidade entre o estado líquido subresfriado e o estado vítreo fosse produzida bruscamente, seria possível falar-se de uma única temperatura de transição T_g . Contudo, como em geral não é o que acontece, é mais correto referir-se a um intervalo de transição.

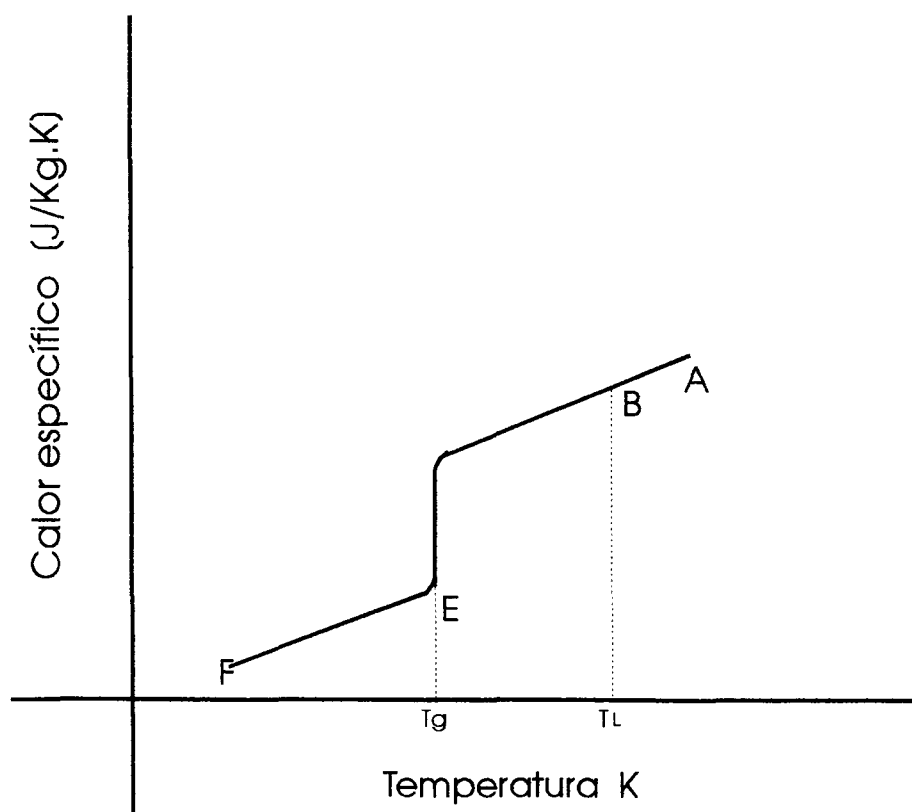


Fig. 5 - Variação do calor específico com a temperatura, no resfriamento de um vidro [7].

No entanto, costuma-se definir esta temperatura pelo ponto de intersecção dos prolongamentos retilíneos da curva. A causa que determina o estado vítreo de uma substância é o progressivo aumento da viscosidade que se produz durante seu resfriamento, que impede o agrupamento ordenado de seus elementos constituintes para formar uma rede cristalina. A temperatura de transição T_g , que representa a fronteira entre os estados plástico-viscoso e rígido de um corpo vítreo, corresponde, independente de sua composição, a uma viscosidade de 10^{13} a $10^{13,5}$ Poise aproximadamente [12, 14, 15, 16]. Acima desta temperatura o corpo é deformável e abaixo desta adquire a consistência de um corpo mecanicamente rígido, tomando-se frágil. Para $T > T_g$ costuma-se falar em fundidos, reservando-se a denominação de vidro para $T < T_g$. Em temperaturas fora do equilíbrio, isto é, temperaturas abaixo da temperatura líquidos, as propriedades de um vidro não são determinadas unicamente pela temperatura, mas dependem de sua velocidade de resfriamento.

Voltando a tomar como exemplo a variação de volume específico com a temperatura, pode-se comprovar que um corpo no estado vítreo se encontra estruturalmente congelado. Este efeito é especialmente notável no intervalo de transição. Se o resfriamento transcorre com rapidez dentro de tal intervalo, os agregados constituintes do fundido se encontram limitados em sua mobilidade pelo brusco aumento de viscosidade, e o vidro alcança sua rigidez com uma estrutura mais aberta. Se o resfriamento ocorre lentamente, o aumento da viscosidade é gradual e as unidades reticulares dispõem de maior tempo para agrupar-se em uma forma mais compacta e fechada que conduz a uma maior contração. Quanto mais lento for o resfriamento do vidro ou quanto maior for o tempo que se mantém a uma temperatura dentro do intervalo de transição, maior será sua contração. Este processo de estabilização é uma consequência do fenômeno de relaxação estrutural e constitui outra característica própria do estado vítreo. Em resumo, os vidros são substâncias termodinamicamente instáveis, estruturalmente desordenados, quimicamente complexos e variados, e tecnologicamente com propriedades e aplicações diversas. O grupo mais importante de compostos que originam vidros são os óxidos, os quais compreendem os principais formadores de vidro de interesse técnico e industrial. Os óxidos B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , SO_3 possuem a capacidade de formar vidros isoladamente ou em conjunto com óxidos metálicos, como os alcalinos, alcalinos terrosos e a alumina que embora não seja formadora de vidro, pode reagir com este formando uma fase vítrea contínua. Os vidros de halogêneos mais importantes são os fluoretos. O flúor por ter seu raio iônico semelhante ao oxigênio, pode substituir parcialmente a este e alguns vidros de óxidos. O melhor formador de vidro é o BeF_2 . Outros fluoretos que podem ser preparados na forma vítrea são o MgF_2 e o AlF_3 . Também existem no estado vítreo o $ZnCl_2$, $PbCl_2$, $SnCl_2$, $AgCl$, $AgBr$ e o AgI . Muitos outros compostos podem formar vidros quando resfriados rapidamente, como é o caso de alguns sulfatos e nitratos.

2.3 - PROPRIEDADES FÍSICAS

2.3.1 - VISCOSIDADE E TENSÃO SUPERFICIAL

A viscosidade dos vidros é uma propriedade de grande importância, e que apresenta um comportamento particular na região de transição entre o estado sólido e o estado líquido. A natureza das forças de ligação entre os átomos ou moléculas que compõem o vidro é a responsável pela elevada viscosidade destes, que esta relacionada, com a composição química. Uma predição quantitativa de seu valor, genericamente pode ser feita [9,11,15]:

-A sílica, o óxido de zircônio e outros compostos que apresentam um efeito fortalecedor nas ligações atômicas no estado sólido, tendem a aumentar a viscosidade. O mesmo acontece para os aditivos empregados na moagem, como feldspato, argilas, quartzo, etc.

-Ao contrário, todo aditivo com efeito redutor das forças de ligação atômica da estrutura formada, por exemplo, os óxidos alcalinos, bário, elementos de transição, etc., tendem a reduzir a viscosidade.

-O efeito dos óxidos intermediários depende de seu papel na estrutura como formador de vidro ou como modificador. O papel do óxido de boro depende de sua concentração e coordenação com o oxigênio.

A viscosidade é uma propriedade particularmente importante para os vidrados, porque determina a qualidade da superfície vidrada e a presença ou não de defeitos [9,10]. A formação das primeiras quantidades de fase líquida tem uma influência marcante na viscosidade, pois a partir deste estágio ocorre uma forte interação química entre o vidrado e

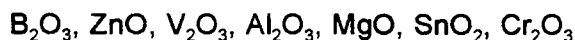
a massa cerâmica e a mútua dissolução dos componentes da composição, resultando cristalização e subsequente eliminação de gases.

A tensão superficial é outra propriedade importante na fabricação de vidrados, especialmente quando se deseja uma fluidez uniforme e brilho. Influi notadamente na capacidade de molhamento do vidrado à massa cerâmica. O aumento da tensão superficial resulta numa diminuição da capacidade de molhamento. Seus efeitos não podem ser tratados independentemente dos efeitos da viscosidade [14,15]. Experiências [15,16] têm mostrado que a variação da tensão superficial e, conseqüentemente, a capacidade de molhamento são proporcionais às variações de viscosidade. No caso de vidrados a base de silicatos de zircônio, relativamente viscosos, a elevação da tensão superficial se torna benéfica como uma forma de prevenir a formação de bolhas de gases e a presença de defeitos superficiais [11]. As composições contendo silicatos apresentam valores relativamente altos de tensão superficial, com pequena dependência da temperatura. A 1000 °C, algumas classes de materiais vítreos apresentam os seguintes valores aproximados de tensão superficial [11,17]:

-Vidrados	220-290 Nm/m
-Vidros industriais	260-320 Nm/m
-Esmaltes vítreos	230-270 Nm/m

Como dado comparativo, a água a 25 °C e o cloreto de sódio fundido a 1080 °C, possuem tensões superficiais de 72 e 95 Nm/m respectivamente [11]. A ação dos óxidos, normalmente empregados nas composições de vidrados, sobre a tensão superficial, pode ser dividida em dois grupos [7,12,13,14]:

-Óxidos que elevam a tensão superficial (ordem crescente):



-Óxidos que diminuem a tensão superficial (ordem crescente):



A influência da viscosidade e da tensão superficial durante o processo de queima de vidrados, pode ser melhor entendida, se, considerarmos os seguintes estágios [15,16,18]:

- Sinterização das partículas fritadas;
- Amolecimento progressivo da camada vidrada sinterizada, dando início a formação de fase líquida viscosa;
- Molhamento da massa cerâmica pelo vidrado e espalhamento regular.

Estes estágios podem ser visualizados e melhor compreendidos através do gráfico da fig.6, que relaciona a variação dimensional vertical com a temperatura de um compactado vidrado hipotético, com alta tensão superficial, onde T_w' representa a temperatura a qual o compactado começa a amolecer e se caracteriza pelo fim da etapa de sinterização e pela perda dos cantos vivos do mesmo. T_m é conhecida como temperatura de meia esfera, e representa, a temperatura na qual a tensão superficial está em equilíbrio com a tensão gravitacional. A partir desta temperatura o vidrado começa a se espalhar.

Como se sabe, a viscosidade é inversamente proporcional à temperatura e, quando diminui, causa inicialmente o amolecimento e posteriormente o escoamento e espalhamento do vidrado. A influência da viscosidade na curva ΔH vs. T é particularmente evidente nas regiões conhecidas como "amolecimento saliente" (BC) e "amolecimento e escoamento saliente"

(DF) onde se observa uma rápida diminuição da viscosidade e os maiores gradientes da curva. A tensão superficial influencia no comprimento e na inclinação da região chamada "patamar de esfera" (CD). Ao longo de tal patamar, o compactado tem sua variação dimensional minimizada porque a tensão superficial o faz manter sua forma esférica. Se a tensão superficial é relativamente baixa o "patamar de esfera" não existe [18].

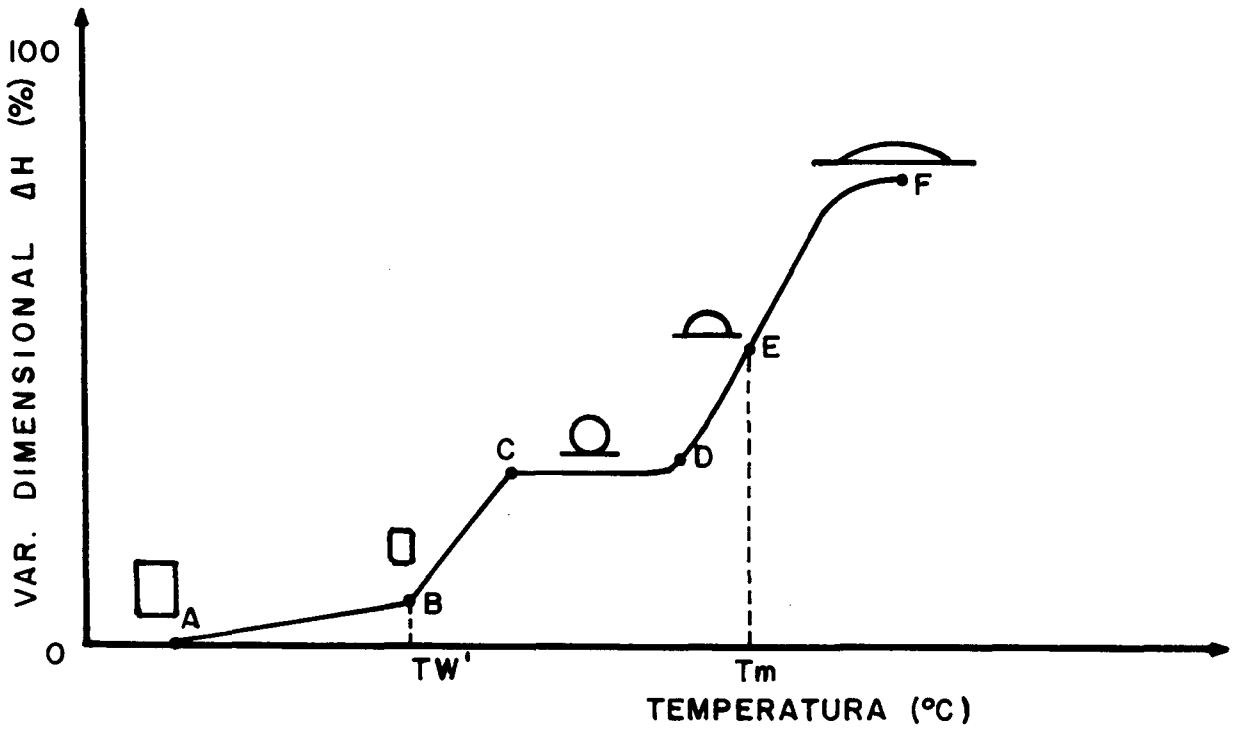


Fig. 6 - Variação dimensional vertical vs. temperatura de um vidro hipotético com alta tensão superficial [18,19]. (AB): intervalo de sinterização, (BC): amolecimento saliente, (CD): patamar de esfera, (BE): intervalo de amolecimento, (DF): intervalo de amolecimento e escoamento, (EF): intervalo de escoamento.

Ao contrário da tensão superficial que varia pouco com a temperatura a viscosidade diminui muito rapidamente com o aumento da temperatura. A viscosidade pode ser determinada diretamente por meio de viscosímetros especiais, no entanto, é possível calculá-la indiretamente por medidas dilatométricas e por microscópio de aquecimento ou algum equipamento similar que permita a medida do ângulo de contato ou de molhamento. Pesquisas têm mostrado [7,8,15,16] que a viscosidade de vidrados assume valores fixos, correspondentes aos seguintes pontos característicos:

- $\eta = 10^{13}$ Poises, na temperatura de transição do vidro "Tg", obtida por dilatometria, através de um corpo de prova previamente sinterizado na temperatura Tw', fig. 7;
- $\eta = 10^{10,25}$ Poises, na temperatura de amolecimento dilatométrica "Tw", fig. 7;
- $\eta = 10^{4,55}$ Poises, na temperatura de meia esfera "Tm", obtida pela medida do ângulo de contato, fig. 7.

O valor da viscosidade em qualquer outra temperatura desejada pode ser calculada com o auxílio da equação (3) de Vogel-Fulcher-Tammann [12,14,15,16,33] :

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3)$$

na qual as constantes A, B e T_0 são funções de " T_g ", " T_w " e " T_m " e são calculadas através das seguintes equações, conforme [15,16,18,19]. Estas equações são "equações" empíricas que têm sua aplicação restrita a materiais vítreos que possuam sistemas com solução sólida homogênea.

$$T_0 = \frac{13T_g - 4,55T_m + (10,25T_w - 13T_g) \frac{T_m - T_g}{T_w - T_g}}{8,45 - 2,75 \frac{T_m - T_g}{T_w - T_g}} \quad (4)$$

$$A = \frac{10,25T_w - 13T_g + 2,75T_0}{T_w - T_g} \quad (5)$$

$$B = (T_g - T_0) (B - A) \quad (6)$$

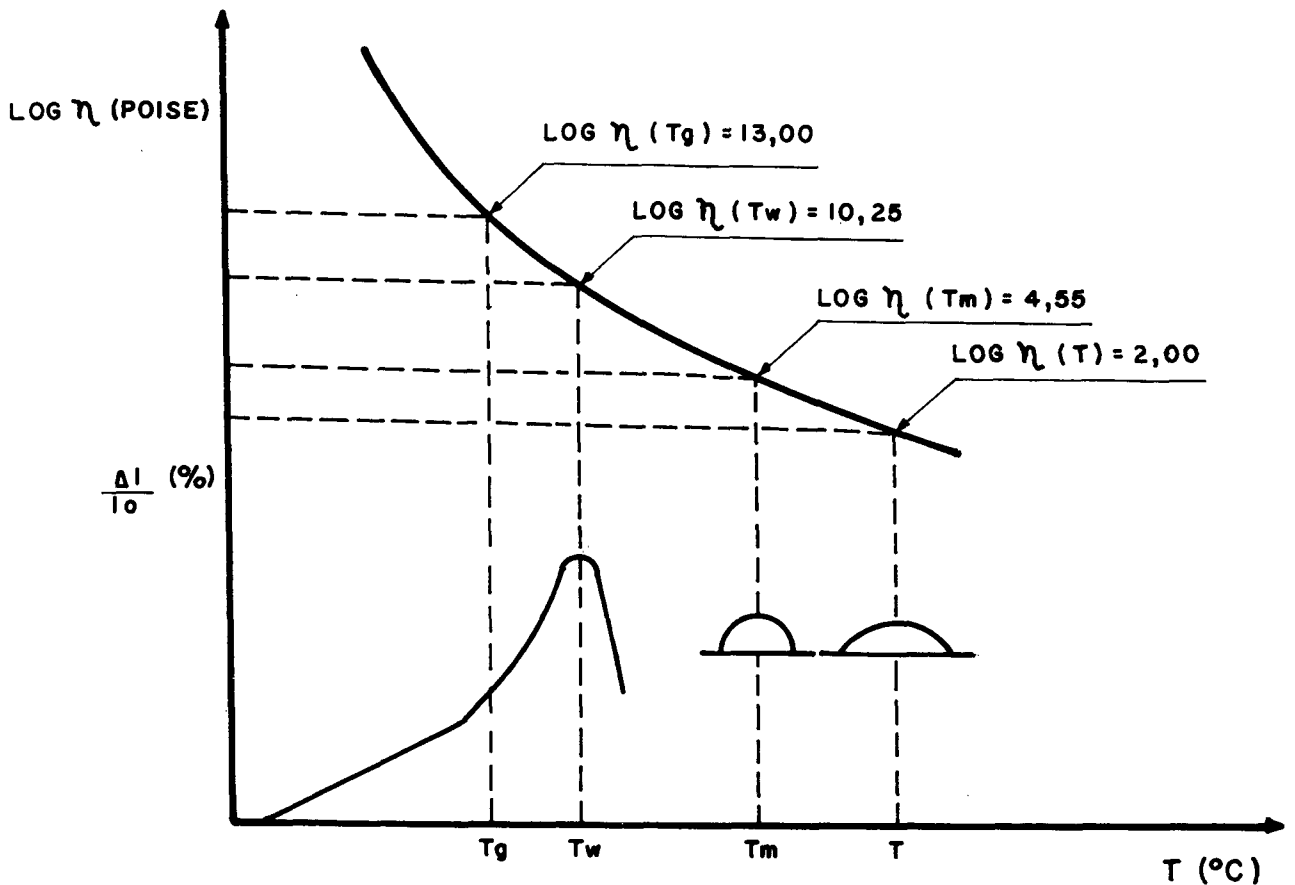


Fig. 7 - Variação da viscosidade com a temperatura.

O intervalo de viscosidade compreendido entre $10^{4,55}$ e 10^2 Poises é denominado de intervalo de trabalho; isto é ; o intervalo ao qual os vidrados devem ser queimados com a garantia de minimização de defeitos superficiais e porosidade interna, desde que as

propriedades físico-químicas da massa sejam controladas. Temperaturas correspondentes a viscosidades acima de $10^{4,55}$ Poises não são suficientes para que as bolhas de gases existentes no vidro possam ser eliminadas pela superfície. Temperaturas correspondentes a viscosidades menores que 10^2 Poises são responsáveis pela formação de novas bolhas, decorrentes do fenômeno conhecido como "fervido". No entanto, a literatura cita que bons resultados tem sido obtidos quando a viscosidade assume um valor de $10^{3,38}$ Poises.

Quando um vidro a alta temperatura está em contato com um corpo cerâmico, paralelamente à tensão superficial σ (vidro/ar) até agora considerada, entram em ação as tensões interfaciais τ (corpo cerâmico/ar) e λ (vidro/corpo cerâmico), fig.8. A intensidade e orientação destas três forças de superfície determinam o chamado ângulo de contato " θ " relacionado com a conhecida equação de Young (7):

$$\tau - \lambda = \sigma \cos \theta \quad (7)$$

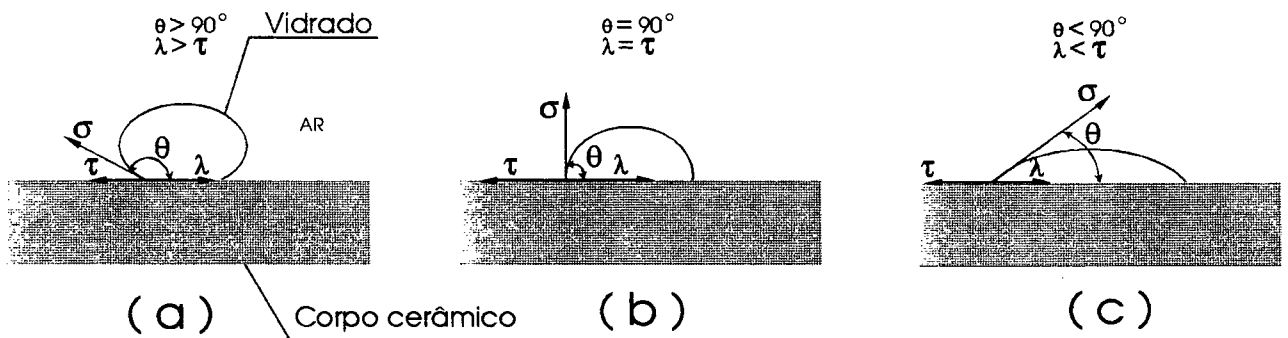


Fig. 8 - Representação esquemática da variação do ângulo de contato e tensão superficial de um vidro sobre a superfície de um sólido [18].

O ângulo de contato assume um papel importante no controle do processamento de vidrados a alta temperatura porque ele é uma medida da capacidade do vidro de molhar o corpo cerâmico (força de molhamento).

Se θ é maior que 90° , diz-se que o vidro não molha o corpo cerâmico, fig. 8(a).

Se θ é menor que 90° , diz-se que o vidro molha o corpo cerâmico e quanto menor for tanto maior é seu poder de molhamento, fig. 8(c).

Quando $\theta = 90^\circ$, o $\cos \theta = 0$ na equação (7), portanto, $\tau = \lambda$. σ e τ variam muito pouco com a temperatura, porém, λ varia muito, porque mudanças físico-químicas muito importantes ocorrem na interface vidro-corpo cerâmico durante o processo de queima. A diminuição do ângulo de contato com o aumento da temperatura é acompanhado de uma diminuição progressiva da tensão λ .

2.4 - CICLO DE QUEIMA DE VIDRADOS

Serão apresentadas de uma maneira geral as etapas das interações que ocorrem entre o vidro e a massa cerâmica, durante os estágios de aquecimento e resfriamento.

2.4.1 - ESTÁGIO DE AQUECIMENTO

a. Secagem

O vidrado aplicado à massa cerâmica é uma fina camada de partículas de fritas, quartzo, carbonato de cálcio, carbonato de chumbo, feldspato, argila, água e aglutinantes orgânicos. Ao iniciar-se o processo de aquecimento, até aproximadamente 500 °C, a água associada à argila é eliminada, juntamente com os grupos OH, e a camada de vidrado tende a se contrair. Um vidrado bem preparado se contrai pouco e a elasticidade ou a plasticidade da camada, neste caso, é suficiente para que na sua adaptação não se produzam trincas. No entanto, se o vidrado contém elevada quantidade de argila, que está demasiadamente moída e sua espessura é excessiva, aparecem trincas de secagem que contribuem para um aumento da rugosidade superficial, após queima [9,10,11].

b. Eliminação da matéria orgânica

Entre 500 e 600 °C a fração de matéria orgânica é eliminada e a porosidade da camada de vidrado situa-se entre 30 e 50% [10].

c. Início de formação de fase vítrea

A aproximadamente 700 °C, em alguns vidrados fritados, as partículas de fritas começam a amolecer e dissolvem outros constituintes do vidrado. No caso de vidrados crus, a temperatura de formação de fase vítrea é mais alta, porém, limitando-se a 1100 °C [9,10].

d. Dissolução

O aquecimento subsequente aumenta a proporção de fase vítrea pela dissolução dos demais constituintes do vidrado, com exceção das partículas de quartzo que são mais refratárias e coexistem até próximo a temperatura de maturação. O quartzo, no entanto, aumenta a viscosidade do vidrado e contribui para evitar o excesso de fluidez [10,14].

e. Eliminação de bolhas

Com a evolução do processo de queima do conjunto vidrado/massa cerâmica, ocorrem reações que dão origem a emissão de gases, cujas causas mais frequentes são as seguintes:

- Ar presente nos vazios entre as partículas de vidrado antes do processo de queima.
- Desgaseificação da massa cerâmica.
- Decomposição de contaminantes do vidrado e reações destes com os componentes do vidrado.
- Decomposição de componentes da massa cerâmica (carbonatos, matéria orgânica, material argiloso).
- Decomposição de ligantes orgânicos.

Qualquer que seja a origem das bolhas, seu desenvolvimento está diretamente relacionado com duas propriedades dos vidrados: viscosidade e tensão superficial. Quando estas são elevadas, as bolhas encontram muita dificuldade para crescerem (por coalescência) e para transladar-se através da camada vidrada e romper sua superfície. Contudo, na maior parte dos casos, quando se tenta eliminar bolhas mediante uma diminuição da viscosidade elevando a temperatura, não se obtém resultados positivos, já que se facilita o

crescimento destas por coalescência e se incrementa seu número por novas reações com desprendimento de gases do sistema. A ascensão de bolhas é causada pela ação de forças de tensão superficial, e sua eliminação é o resultado da minimização da energia livre de superfície. A figura 9, mostra esquematicamente as fases do processo de eliminação de bolhas. As bolhas inicialmente aprisionadas atravessam a camada vidrada, libertando-se na sua superfície, até que, na temperatura de maturação (patamar de queima) a superfície se nivela, ficando em repouso.

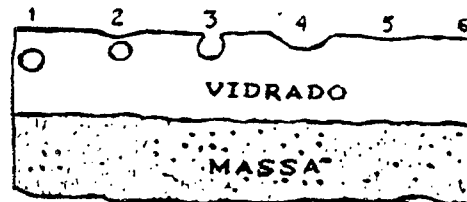


Fig. 9 - Fases de eliminação de bolhas na camada de um vidrado [4].

f. Interface vidrado-massa cerâmica

O vidrado dissolve frações do material da massa cerâmica na interface (vidrado-massa cerâmica). Essa dissolução é seletiva e dá origem a uma superfície rugosa que contribui para a aderência do vidrado. Nos ciclos atuais de queima rápida é prática comum a utilização de uma camada intermediária entre o vidrado e a massa cerâmica. Esta camada, denominada engobe é constituída por materiais refratários como a alumina, sílica, silicato de zircônio e argilas, enfim, composições terrosas, que têm a finalidade de melhorar a adesão entre o vidrado e a massa cerâmica e atuar como um filtro contra eventuais volatilizações de gases como CO_2 e SO_2 , devendo ter as seguintes características:

- Cor tendendo ao branco, de modo a não interferir com a coloração do vidrado;
- Capacidade de molhamento;
- Ausência de fase vítrea até pelo menos 1000°C ;
- Inércia química em tais temperaturas;
- Impermeabilidade a líquidos após a queima;
- Ancoramento à massa cerâmica após a queima, pelo desenvolvimento de uma camada intermediária.

Em muitos casos, quando o vidrado está supersaturado de sílica e alumina ocorre a formação de agulhas de mulita [7,8,14] como resultado da cristalização durante o resfriamento, originando uma zona de transição entre o vidrado e a massa cerâmica que é muito útil. Essas agulhas ou cristais formados na interface são de especial importância para se obter boas características físicas, pois servem de zona de transição entre o vidrado e a massa cerâmica. Essa zona de transição pode compreender [10] cerca de 25% do total da espessura da camada original do vidrado. O gradiente de composição química resultante da formação da interface pode ser verificado pela mudança do índice de refração do vidrado. Os fatores que controlam o desenvolvimento da zona interfacial são:

- A composição química da massa cerâmica;
- A composição química do vidrado;
- A espessura da camada de vidrado;
- A temperatura máxima alcançada durante o ciclo de queima;

-O ciclo térmico adotado (monoqueima ou biqueima).

2.4.2 - ESTÁGIO DE RESFRIAMENTO

Depois da maturação, que é o período em que o conjunto vidrado-massa cerâmica permanece na temperatura de queima, inicia-se o processo de resfriamento. Durante esse processo vários fenômenos ocorrem, como será visto a seguir.

a. Qualidade da superfície do vidrado

Quando um vidrado alcança sua temperatura de maturação sua superfície é especular, porém, no resfriamento aparecem covinhas não muito profundas, perfeitamente visíveis com iluminação adequada [10]. Este fenômeno resulta em mudanças no índice de refração da luz. Cada "covinha" superficial apresenta uma bolha sob si mesma, que durante o resfriamento se contrai rebaixando a superfície que a cobre.

b. Cristalização

A cristalização de um modo geral é um processo a partir do qual uma fase estruturalmente desordenada forma uma fase sólida estável, com uma ordenação geométrica regular [11,14]. Esse processo se produz para diminuir a energia livre do sistema quando um vidro ou um vidrado passa do estado líquido para o estado sólido durante o processo de resfriamento controlado. Em geral, a cristalização é considerada um fenômeno indesejável na produção de vidros e vidrados industriais. Seu emprego, em alguns casos, vem da necessidade de se produzir vidros e vidrados opacos. A cristalização ocorre numa faixa estreita de temperaturas e na presença de uma viscosidade moderada. Teoricamente, o tipo e a quantidade de produtos de cristalização pode ser prevista com base nos diagramas de fase. O processo de cristalização é controlado basicamente por dois parâmetros:

- **Velocidade de nucleação** - a quantidade de núcleos formados por unidade de tempo, a diferentes temperaturas.
- **Velocidade de crescimento dos cristais** - a diferentes temperaturas.

Normalmente, as temperaturas para as quais se tem os valores máximos de cada parâmetro não coincidem, sendo a temperatura a qual é máxima a velocidade de nucleação inferior a que corresponde ao máximo de velocidade de crescimento de cristais. Durante o resfriamento de qualquer vidrado inicialmente ocorre um rápido crescimento dos cristais já formados e, posteriormente, forma-se um grande número deles de pequeno tamanho. Esta separação de estados se produz simultaneamente, isto é, enquanto alguns cristais atingem o máximo de crescimento novos núcleos estão sendo formados durante o resfriamento do vidrado, sendo esta superposição de fases responsável pela matificação da superfície.

A nucleação pode ser de dois tipos: (i). **homogênea**, quando os núcleos se originam a partir dos próprios constituintes da massa vítrea e são da mesma composição química que a fase cristalina que se desenvolve e (ii). **heterogênea**, também chamada de nucleação controlada, na qual os núcleos são formados a partir de partículas não pertencentes à massa vítrea, devido a impurezas, ou nas interfaces sólido-líquido. Conhecidos os fatores que intervêm na cristalização, um defeito antes temido, vem se tornando uma vantagem desejável. O desenvolvimento controlado de fases cristalinas em vidros, utilizando-se agentes edurecedores deu lugar a um novo tipo de material, os vidro-cerâmicos. As boas propriedades desenvolvidas por estes materiais baseiam-se na sua estrutura, que é constituída por uma elevada concentração de microcristais com um tamanho compreendido geralmente entre 10

e 1000 nm, uniformemente dispersos em uma matriz vítrea. Finalmente, os agentes nucleadores, podem ser classificados em dois grupos: O grupo dos óxidos, como TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , fosfatos, fluoretos etc., e o grupo que inclui alguns sulfetos e certos metais na forma elementar como o cobre, prata, ouro, e platina.

e. Tensões térmicas

Se durante o resfriamento o vidro e a massa cerâmica se contraem com a mesma taxa, não se criam tensões quando estes atingem a temperatura ambiente. Caso contrário, as tensões oriundas de contrações térmicas diferenciadas podem provocar trincas. O vidro resiste bem à compressão, porém, pouco à tração, por isso deve-se evitar os esforços de tração, que podem conduzir à formação de trincas capilares (gretagem). Essas trincas iniciam-se quando o vidro passa do estado líquido viscoso para o estado sólido, ou seja, quando $T < T_g$. Na prática, usualmente o vidro deve ficar levemente comprimido, recomendando-se [20] que o valor médio do coeficiente de dilatação térmica linear do vidro seja 20% menor que o da massa cerâmica. Um método prático para se determinar a diferença de dilatação térmica entre o vidro e a massa cerâmica e, conseqüentemente, ter uma garantia de que o vidro ficará sob compressão, é superpor as curvas dilatométricas de ambos os materiais de modo a coincidi-las na temperatura de acoplamento " T_a ". Essa temperatura é determinada [20] pela seguinte equação:

$$T_a = \frac{T_g + T_w}{2} \quad (8)$$

A variação dimensional (Δc) entre o vidro e massa cerâmica é medida pelo afastamento entre as duas curvas à temperatura ambiente (fig.10). Neste caso $\Delta c = -0,1\%$, o que significa que o vidro se contrai menos que a massa cerâmica e a tensão a qual o vidro está submetido é de compressão. Na fig.11 apresenta-se outro caso hipotético onde $\Delta c = +0,06\%$, donde se conclui que o esforço a que está submetido o vidro é de tração.

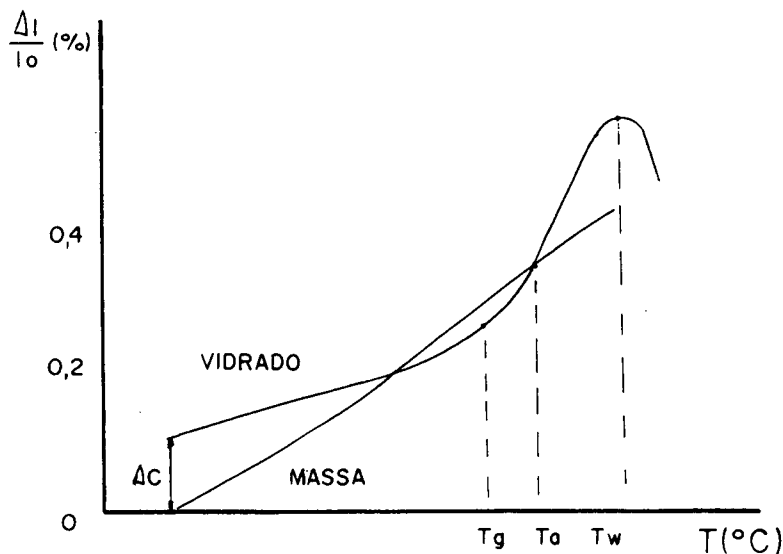


Fig. 10 - Variação dimensional vs. temperatura [20].

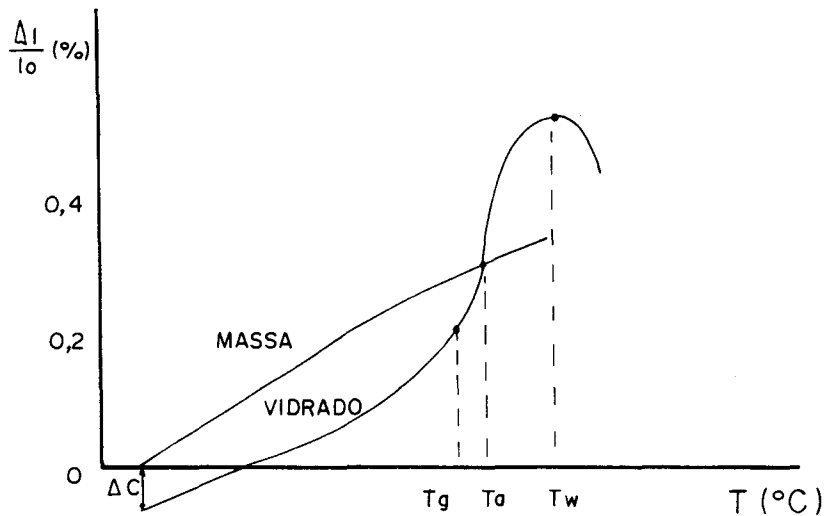


Fig. 11 - Variação dimensional vs. temperatura [20].

2.5 - RESISTÊNCIA À ABRASÃO DE VIDRADOS

2.5.1 - COMPORTAMENTO AO DESGASTE

O desgaste dos materiais é uma consequência do movimento relativo entre superfícies em contato, o que resulta numa perda superficial de material e contínua mudança de dimensões [1,2,.21, 34]. Pesquisas sobre o desgaste de vidrados são muito recentes e alguns trabalhos sugerem que o estudo do desgaste poderá ser melhor entendido conhecendo-se os mecanismos envolvidos independentemente.

Os mecanismos básicos de desgaste são :

- Desgaste adesivo;
- Desgaste corrosivo;
- Desgaste por fadiga superficial;
- Desgaste abrasivo.

O mecanismo de desgaste geralmente atuante no caso de vidrados para revestimento de pisos é o abrasivo. Este mecanismo consiste basicamente no arrancamento de porções de material da superfície abrasionada gerado por um processo de fratura localizada seguida de lascamento. Isto ocorre devido ao movimento relativo de partículas abrasivas ou de superfícies rugosas contra a mesma. Portanto, este mecanismo, pode ser caracterizado de duas maneiras:

- Mecanismo de desgaste abrasivo entre dois corpos;
- Mecanismo de desgaste abrasivo entre três corpos.

No mecanismo abrasivo entre dois corpos, figura 12, o desgaste se caracteriza pela maior dureza e rugosidade da superfície 1 em relação a superfície 2. Neste caso, a superfície 1 mais dura desliza sobre a superfície dois mais mole, promovendo um riscamento

com arranque do material saliente à superfície devido a sua rugosidade natural.

No mecanismo de desgaste abrasivo entre três corpos, figura 13, partículas abrasivas mais duras entre as superfícies em contato causarão danos, pelo riscamento e arrancamento de material, à superfície de maior dureza, pois há uma tendência destes se incrustarem na superfície mais mole. No entanto, esta tendência é temporária.

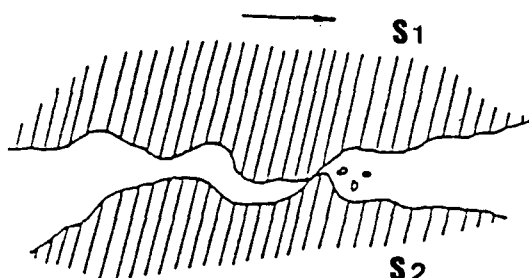


Fig. 12 - Mecanismo de desgaste abrasivo entre dois corpos [21].

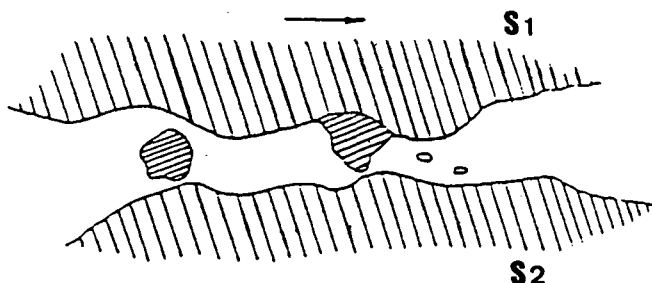


Fig. 13 - Mecanismo de desgaste abrasivo entre três corpos [21].

Uma notável característica do desgaste abrasivo é a dependência do mecanismo de desgaste com o tamanho das partículas abrasivas e com a carga atuante. A abrasão por partículas finas é suave, sugerindo deformação plástica subsuperficial, porém, a abrasão severa por partículas grossas é acompanhada por fratura.

2.5.2 - DETERMINAÇÃO DA RESISTÊNCIA À ABRASÃO

As cerâmicas tradicionais, especialmente aquelas destinadas a pavimentos requerem uma combinação de propriedades técnicas e estéticas, que são obtidas através do corpo cerâmico e/ou vidrado. As pesquisas para qualificar produtos cerâmicos tem sido direcionadas, na sua grande maioria, ao estudo destas propriedades com o objetivo de adequá-los melhor às suas aplicações. Uma das mais importantes propriedades dos pisos cerâmicos é a sua resistência a abrasão, que é decisiva quando da definição, para uma determinada finalidade. A abrasão pode ser definida [2,3,5] como uma mudança indesejável da superfície do piso cerâmico devida a perda de massa, provocada por forças mecânicas (atrito, impacto,

etc.).

Como pode ser visto na tabela 1, existem uma série de métodos para a determinação da resistência à abrasão de revestimentos cerâmicos vidrados. No entanto, o método mais amplamente utilizado é o PEI (Porcelain Enamell Institute) descrito pela norma EN-154, pois este é o que melhor simula o desgaste abrasivo de uma superfície vidrada durante uso. O método consiste em submeter a superfície dos pisos a ação de uma carga abrasiva composta de esferas de aço com diâmetros de 1, 2 , 3 e 5 mm totalizando uma massa de 175 g, 3 g de coríndon na faixa granulométrica entre 70 e 140 mesh (207 e 112 µm) e 20 ml de água destilada, em um abrasímetro padronizado.

Tabela 1 - métodos de desgaste de revestimentos cerâmicos vidrados [1,3].

MÉTODOS	FUNDAMENTOS
PEI (EN 154)	Via úmida Movimento de rotação de bolas de aço e córindon Avaliação da perda de aspecto
EN/Perda de peso a 6000 revoluções	Via úmida Movimento de rotação de bolas de aço e córindon Avaliação de perda de peso
MCC/EN	Via seca Movimento de cilindros de porcelana e carbeto de silício Avaliação da perda de aspecto
Queda de areia	Via seca Queda de areia a velocidade controlada Avaliação da perda de aspecto
Robinson (ASTM/UPEC)	Via seca Movimento de esferas Avaliação da perda de aspecto

Os níveis de abrasão especificados pelo método PEI são de: 150, 300, 450, 600, 750, 900, 1200, 1500 revoluções. Após o processo de abrasão as amostras são limpadas e examinadas visualmente sob uma iluminação de 300 lux de uma distância de 2 m e uma altura de 1,65 m. O nível mais baixo de abrasão em que se pode observar uma mudança de aparência da superfície determina a classe PEI da peça testada, conforme pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2 - Sistema de classificação do método PEI (EN 154).

Nível de abrasão visível em função do número de revoluções	Classe
150	I
300, 450 ou 600	II
750, 900, 1200 ou 1500	III
> 1500	IV

Contudo, é óbvio que a resistência à abrasão medida pelo método PEI envolve uma

estimativa visual de uma série de mudanças nas propriedades físicas, em contraste a outros métodos que baseiam-se na medição destas características pela perda de massa ou pela profundidade de desgaste oriundo da abrasão. Embora o método PEI simule o desgaste mecânico sofrido pela peça durante condições normais de uso, a perda de material da superfície abrasionada, determinada visualmente, constitui um problema. Assim, deve-se considerar que uma das causas reais da deterioração das superfícies vidradas é a retenção de detritos, causada pela mudança de textura. Na avaliação pelo método PEI, a natureza dos agentes usados no processo abrasivo e a limpeza subsequente das amostras com ácido clorídrico diluído causam a remoção dos detritos contidos nos poros abertos e nas crateras causadas pela ação abrasiva. Isto significa que a deterioração visível produzida durante o ensaio será menor devido ao processo de limpeza.

2.5.3 - FATORES QUE AFETAM A PERDA DE ASPECTO DE UMA SUPERFÍCIE VIDRADA

Segundo pesquisas realizadas por Feliu, Ibanez e outros [3], os fatores que influenciam na perda de aspecto de uma superfície vidrada sujeita a abrasão são: (a). o aspecto visual; (b). a dureza; (c). porosidade.

(a). O aspecto visual - A influência do aspecto visual está relacionado à cor do vidrado, ao número e grau de dispersão de cores na massa cerâmica e ao brilho da superfície vidrada.

a.1 - Cor do vidrado - A abrasão aumenta substancialmente as microrugosidades da superfície vidrada, de tal maneira que a tonalidade de cor vista pelo olho humano é mais clara que aquela exibida pelo vidrado antes da abrasão. Por esta razão cores claras disfarçam a mudança de tonalidade produzida pela abrasão, melhor que cores escuras. Conseqüentemente, vidrados que contêm cores claras, sendo mantidos todos os outros fatores constantes, geralmente apresentam as maiores classes PEI. Entretanto, cores claras usualmente não se comportam muito bem durante uso, visto que, a abrasão está associada com a retenção de detritos na superfície vidrada.

a.2 - Número e grau de dispersão das cores na massa cerâmica - O efeito visual de várias cores em uma massa cerâmica pode diminuir a perda de aspecto devido a abrasão. Contudo, a capacidade de dissimulação está relacionada ao grau de dispersão das cores. Cores localizadas exclusivamente em áreas diferentes da massa cerâmica atuam como cores iguais, e as aplicações tipo granito com várias cores, distribuídas uniformemente, ocultam a perda de aspecto.

a.3 - Brilho da superfície vidrada - Tem sido observado [3] que a perda de brilho ocorre nos primeiros estágios da abrasão e depende consideravelmente de características técnicas do vidrado como, dureza, brilho inicial, etc.. Obviamente, vidrados que originalmente não são muito brilhantes exibirão perda de brilho causadas por abrasão em menor extensão.

(b). Dureza - A dureza é definida como a resistência de um material a penetração por um outro material mais duro. A dureza de metais determinada por métodos de indentação como Vickers, Brinell e Rockwell é bem relacionada a resistência à abrasão destes. No entanto, estes métodos não são adequados para vidrados [3,5], tendo em vista a pequena espessura das camadas vidradas, sua fragilidade e a sua heterogeneidade. Tradicionalmente, a dureza dos vidrados é medida pelo método do riscamento superficial (dureza Mohs). Este método originalmente foi desenvolvido para materiais homogêneos, e como se sabe, vidrados são materiais heterogêneos que apresentam dureza Mohs de 4,0 a 6,0 numa escala de dureza que varia de 1 a 10. Portanto, não se mostra muito adequado, pois é muito difícil se medir diferenças significativas de dureza entre vidrados com aparência, composição química,

e microestruturas distintas. Na prática o aumento de resistência à abrasão de vidrados é conseguido pela introdução de partículas cristalinas com dureza maior que 7, já que os pisos em uso normal são geralmente abrasionados por sílica ou areia que possui uma dureza de 7 na escala Mohs. O silicato de zircônio apresenta dureza de 7,5 na escala Mohs e logo não pode ser desgastado pela sílica. Vidrados supersaturados de silicato de zircônio podem apresentar uma boa resistência à abrasão, desde que a fração volumétrica de silicato de zircônio seja suficiente para não expor a matriz vítrea a um desgaste preferencial. Outra possibilidade é a adição de alumina, que apresenta uma dureza 9 na escala Mohs. No entanto, a alumina é muito frágil, e quando muito grossa, a ponto de tornar-se saliente na matriz vítrea, quebra-se facilmente sob pressão. Além disso, na maioria dos casos práticos é difícil compatibilizar os coeficientes de expansão térmica entre o vidro e a alumina. Os melhores resultados de resistência à abrasão tem sido obtidos com vidrados aditivados com silicato de zircônio, conforme dissertação de mestrado de Miriam de Abreu Rossini e outros [1,3,5]. Do mesmo modo, experiências mostram [3] que quando a dureza da matriz vítrea e aditivos aumenta, a resistência à abrasão também aumenta, sendo possível relacionar a perda de brilho com a dureza Mohs apenas nos estágios iniciais de abrasão.

(c). Porosidade - Os vidrados cerâmicos apresentam microestrutura porosa, a qual esta relacionada com a composição do vidro e com as variáveis do processo de fabricação. Esta porosidade inicialmente fechada, converte-se em aberta, a medida que a superfície se desgasta, ocasionando uma perda de aspecto por retenção de detritos. Assim, a porosidade no interior da camada vidrada tem uma importância decisiva na qualidade final dos produtos de pavimentos vidrados. Tão importante quanto a porosidade total do vidro e o tamanho dos poros é sua distância da superfície. Quanto mais próximo situa-se o poro fechado da superfície, o que acontece geralmente com o poro de maior tamanho, maior a facilidade de se converter em poro aberto suscetível à retenção de detritos. Tem sido comprovado [1,22,23,24,25] que a perda de aspecto da superfície vidrada, durante o seu uso, é mais acentuada quando o tamanho dos poros abertos for grande (superior a 60 μm), já que estes poros podem ser visualizados a olho nu. Os poros menores, quando sujos conduzem a um obscurecimento uniforme e gradual, sendo menos perceptível a degradação causada pela abrasão. Além da porosidade, a microrugosidade da superfície vidrada desgastada também retém detritos. Em consequência, superfícies vidradas sem porosidade aberta apreciável, podem apresentar perdas de aspecto importantes se sua superfície for bastante rugosa.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - INTRODUÇÃO

Os procedimentos experimentais adotados neste trabalho foram baseados em técnicas próprias de cerâmica tradicional e naquelas oriundas de outros ramos da ciência dos materiais, como são os casos do conceito de projeto da microestrutura; do uso do rugosímetro para medida do desgaste abrasivo e; da medida da reflexão de luz para avaliação do desgaste abrasivo.

As técnicas empregadas visaram basicamente permitir o estabelecimento de uma metodologia capaz de caracterizar vidrados, quanto a sua viscosidade em função da temperatura, sua capacidade de molhamento, seu intervalo de queima, e o desgaste abrasivo de uma matriz vítrea reforçada por partículas cristalinas duras, com quantidade, tamanho e distribuição controladas.

3.2 - PROJETO DA MICROESTRUTURA

O projeto da microestrutura foi baseado no modelo quantitativo microestrutural apresentado no capítulo 1. Com base nesta consideração foram pré-estabelecidos dois tamanhos de partículas (fase dispersa) de 34,0 e 48,5 μm , e três livres caminhos médios de 60, 120, e 180 μm respectivamente. Com a fixação destas variáveis, foram calculadas as frações volumétricas da fase dispersa, através da equação (1), associando-se a cada diâmetro de partícula os respectivos livres caminhos médios, gerando desta forma seis condições de composição, mais uma, a matriz vítrea. Conseqüentemente, foram também calculadas as áreas interfaciais totais por unidade de volume de cada composição através da equação (2).

3.3 - MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas utilizadas, foram a frita transparente brilhante (matriz vítrea) produzida pela empresa Esmalglass, e o silicato de zircônio (fase dispersa ou de reforço), fornecido pela Ferro Enamel do Brasil, ambas de propriedade da empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos. Como agente suspensor e adesivo foram utilizados o caulim e o CMC respectivamente. A composição química das matérias primas conforme fabricantes, e as composições projetadas são apresentadas nas tabelas 3, 4, e 5.

3.3.1 - MOAGEM DAS MATÉRIAS PRIMAS

As matérias primas foram moidas separadamente a úmido, em moinho rápido de laboratório. A frita foi moída com adição de 5% de caulim e 0,5% de CMC em peso, até atingir uma massa residual de 2 a 3 % em malha 325 mesh (43 μm). O silicato de zircônio foi moído sucessivamente, e separado via peneiramento sob jato de água nas faixas granulométricas de 25 a 43 μm (diâmetro médio = 34 μm) e 43 a 54 μm (diâmetro médio = 48,5 μm). Após esta etapa, os pós obtidos foram secados em forno mufla à 110 °C até massa constante, seguidos de trituração em almofariz de porcelana e peneiramento em malha 100 mesh.

Tabela 3 - Composição química da frita transparente brilhante conforme fabricante.

óxidos	% óxidos (peso)
SiO ₂	> 40
Al ₂ O ₃	< 10
Na ₂ O	< 10
K ₂ O	< 10
B ₂ O ₃	< 10
ZnO	< 10
CaO	10 - 40
BaO	< 10

$$\rho = 2,79 \text{ g/cm}^3$$

Tabela 4 - Composição química do silicato de Zr, conforme fabricante.

óxidos	% óxidos (peso)
ZrO ₂ + HfO ₂	66,00
Fe ₂ O ₃	0,11
TiO ₂	0,06
SiO ₂ (total)	32,20
Al ₂ O ₃	0,80
Sílica livre	0,05
P ₂ O ₅	0,10
Nb ₂ O ₅	< 0,10
MnO	< 0,05
CaO	< 0,10
MgO	< 0,05

$$\rho = 4,76 \text{ g/cm}^3$$

Tabela 5 - Composições projetadas para os experimentos.

comp.	λ [μm]	$d\beta$ [μm]	$fv\beta$ [-]	% peso	$S\alpha\beta$ [mm^2/mm^3]
1	-	-	0,000	0,000	0,000
2	60	34,0	0,274	39,17	48,35
3	120		0,159	24,39	28,05
4	180		0,112	17,71	19,76
5	60	48,5	0,350	47,88	43,30
6	120		0,212	31,46	26,23
7	180		0,152	23,42	18,80

3.3.2 - MISTURAS DAS MATÉRIAS PRIMAS

Frita e frita mais silicato de zircônio foram misturadas a úmido em misturador mecânico de pás rotativas, durante 5 minutos. A densidade da barbotina para cada condição de composição foi de 1,60 g/cm³.

3.4 - DETERMINAÇÃO DA CURVA DE VISCOSIDADE DA FRITA

3.4.1 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA "Tm"

Para a determinação da temperatura de meia esfera "Tm" foram compactadas amostras do pó da frita. A compactação foi realizada em matriz cilíndrica de aço, com o auxílio de uma prensa hidráulica manual, sob uma pressão de 25 MPa. Procurou-se manter as dimensões da amostra em um valor constante de 10 mm de diâmetro por 10 mm de altura aproximadamente. O compactado obtido foi introduzido em forno de laboratório com resistência tubular de carbetto de silício e posicionado verticalmente sobre uma placa de alumina previamente lixada em lixa 400 e 600 e polida em pasta de diamante de 6 e 3 μm . Com a evolução da temperatura a amostra foi fotografada no interior do forno à medida que a sua forma geométrica mudava. A taxa de aquecimento imposta foi de 10 °C/min. e a temperatura foi medida por meio de um termopar Pt-PtRh 13% (precisão de 0,25% da leitura \pm 10 °C de erro de leitura do instrumento) localizado junto da amostra. As fotografias obtidas foram ampliadas e com o auxílio de um transferidor foram medidos os ângulos de contato para cada temperatura, da maneira esquematizada na figura 14.

As medidas foram realizadas em três amostras no ponto de contato entre a amostra de vidro e a placa de alumina, sendo considerada a média aritmética das medidas. De posse destes dados foi traçado um gráfico relacionando o ângulo de contato com a temperatura, no qual foi determinada a "Tm", que corresponde ao ângulo de contato de 90°, fig. 15. Nas mesmas fotografias foram medidas as variações dimensionais (ΔH) da amostra o que possibilitou traçar o gráfico ΔH vs. T.

3.4.2 - DETERMINAÇÃO DAS TEMPERATURAS "Tg" e "Tw"

Para a determinação das temperaturas "Tg" e "Tw" foram compactadas amostras nas mesmas condições do item anterior, as quais foram submetidas a um tratamento térmico de sinterização a 1080 °C durante 15 minutos. A temperatura de sinterização foi determinada com base na curva ΔH vs. T. Após o tratamento térmico as amostras foram submetidas ao dilatômetro. Da curva de dilatometria foram determinadas as temperaturas "Tg" e "Tw" conforme mostra a fig. 16.

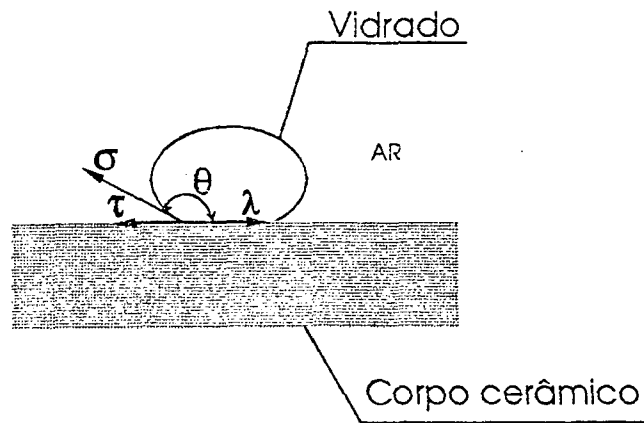


Fig.14 - Método de medida do ângulo de contato. Determinação de θ .

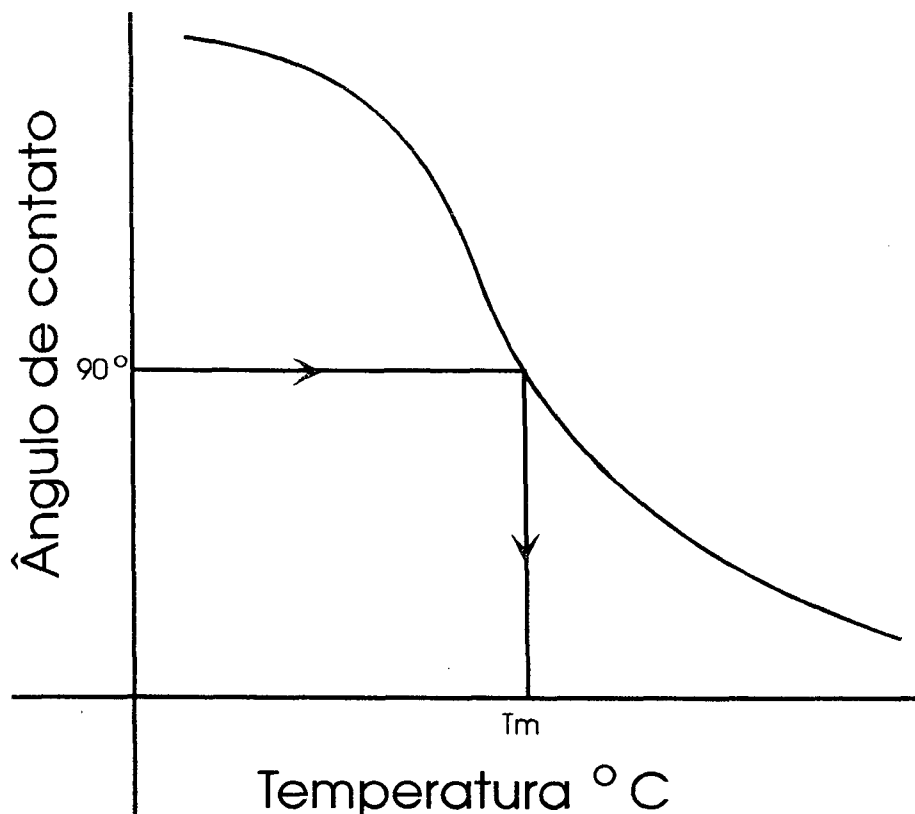


Fig. 15 - Ângulo de contato vs. temperatura. Determinação de T_m

3.4.3 - CURVA DE VISCOSIDADE

Conhecidas as três temperaturas " T_g ", " T_w ", e " T_m " foram calculadas as constantes T_0 , B e A , através das equações (4), (5) e (6). Substituindo as constantes na equação (3) de Vogel-Fulcher-Tammann, obteve-se a equação geral da viscosidade para a frita em questão, em função da temperatura. Atribuindo valores de temperaturas a equação geral obtida, calculou-se o valor correspondente de viscosidade. Com base nestes dados traçou-se o gráfico de $\log \eta$ vs. T .

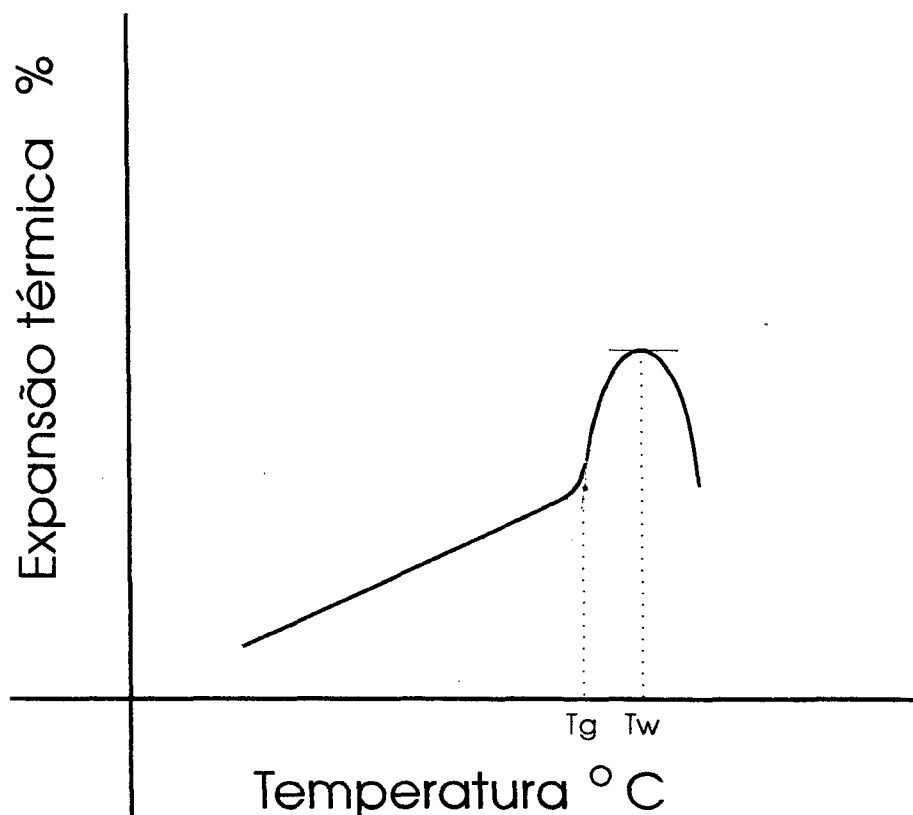


Fig. 16 - Curva dilatométrica. Determinação de T_g e T_w .

3.5 - APLICAÇÃO DO VIDRADO

O vidrado foi aplicado sobre massa cerâmica industrial, com dimensões nominais de 10 x 20 cm, previamente inertizada para se evitar interferência da massa na porosidade do vidrado, com auxílio de pistola pulverizadora à pressão de 3,2 Kgf/cm². Foi aplicado também, nas mesmas condições, um engobe de composição industrial. As quantidades de vidrado e engobe aplicadas foram de 0,075 g/cm² e 0,030 g/cm² respectivamente. Após as aplicações as amostras foram secadas em estufa a 110 °C por 2 horas.

3.6 - PROCESSO DE QUEIMA

A queima das amostras foi realizada em forno rápido de laboratório, na temperatura de queima de 1170° C seguindo um ciclo de monoqueima rápida.

3.7 - CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À ABRASÃO

A resistência a abrasão foi medida pelo método de avaliação visual-PEI descrito pela norma europeia EN-154, e através de medidas de rugosidade.

3.7.1 - MÉTODO DE AVALIAÇÃO VISUAL-PEI

Os procedimentos de ensaios são descritos pela norma EN-154 e projeto da norma ISO/TC 189 para os testes de manchamento. Os resultados foram expressos de acordo com

as classes de abrasão a qual cada composição se enquadrou.

3.7.2 - MÉTODO DA RUGOSIDADE

Este método visou quantificar a perda de material por abrasão, pelo emprego de um rugosímetro, envolvendo as seguintes etapas:

a. Preparação das amostras

Para cada condição de composição foram preparadas quatro amostras nas dimensões 100 x 100 mm, as quais foram limpas, e secadas em estufa a 110 °C até massa constante.

b. Processo de abrasão

As amostras foram abrasionadas num abrasímetro PEI, para N = 150, 600 e 1500 revoluções. Uma das amostras em cada composição não foi abrasionada, isto é, N = 0.

c. Determinação da perda de material via rugosímetro

Após o processo de abrasão as amostras foram lavadas e limpas com uma solução de ácido clorídrico 10% e secadas em estufa a 110 °C até massa constante. Em seguida, foram submetidas a um rugosímetro constituído por um apalpador laser com capacidade para medir profundidades de até 250 µm, e com uma interface para monitoramento e tratamento dos dados. Para cada amostra, incluindo a amostra não abrasionada, foram realizadas 5 leituras, sendo que, para cada condição de composição e de abrasão foram utilizadas três amostras. Nas amostras abrasionadas as leituras dos perfis de rugosidade foram realizados no sentido diametral da região abrasionada, abrangendo um comprimento de leitura LT = 56 mm compreendido entre a região não abrasionada e a região abrasionada, conforme mostra a fig. 17.

A cada 5 leituras de rugosidade o equipamento fornecia a curva de Abbott e a rugosidade (Ra) média. A curva de Abbott ou curva suporte representa a fração de sólidos (Xs) por unidade de comprimento de perfil varrido, existentes em cada nível de altura do perfil de rugosidade, fig. 18. Mas, $X_s = 1 - X_v$, onde X_v é a fração de vazios por unidade de comprimento de perfil varrido, existentes em cada nível de altura do perfil de rugosidade. Fazendo $X_v = 1 - X_s$ traçou-se uma curva relacionando X_v em função de altura (h) do perfil de rugosidade para cada condição de abrasão e composição, fig. 19. A partir das curvas de $X_v = f(h)$ calculou-se a área de vazios por unidade de comprimento-(Ah)_N, fig. 20 existente ao longo do perfil de rugosidade, através da seguinte equação:

$$(Ah)_N = \int_0^{(hm)_N} X_v dh \quad (9)$$

A variação da área de vazios entre uma condição N de abrasão e a condição N = 0 foi calculada pela seguinte equação:

$$(\Delta Ah)_N = \int_0^{(hm)_N} x_v dh - \int_0^{(hm)_0} x_v dh \quad (10)$$



Fig. 17 - Corpo de prova abrasionado pelo abrasímetro PEI, o qual foi utilizado para a medida do perfil de rugosidade.

A área $(\Delta Ah)_N$ representa fisicamente a quantidade de material perdido durante o processo de desgaste abrasivo.

3.7.3 - MEDIDA DA QUANTIDADE RELATIVA DE LUZ REFLETIDA

Foi desenvolvida uma técnica de medida baseada em luz refletida - modelo POZ-01, com a finalidade de quantificar os efeitos oriundos da análise visual do desgaste abrasivo, determinando-se em volts, a luz refletida a partir da superfície não abrasionada e abrasionada, em níveis crescentes de revoluções. O dispositivo é composto por um sistema de iluminação (luz branca) e lentes que produzem um feixe de raios paralelos, os quais incidem obliquamente na amostra, iluminando toda a área abrasionada. O feixe de luz refletido incide num resistor tipo LDR associado em série com um resistor convencional, sendo o conjunto excitado por uma tensão contínua de 10 V (fonte estabilizada). A tensão no LDR é medida por um voltímetro digital de 3 1/2 dígitos (erro de 0,2% da leitura). A figura 21 mostra esquematicamente o dispositivo.

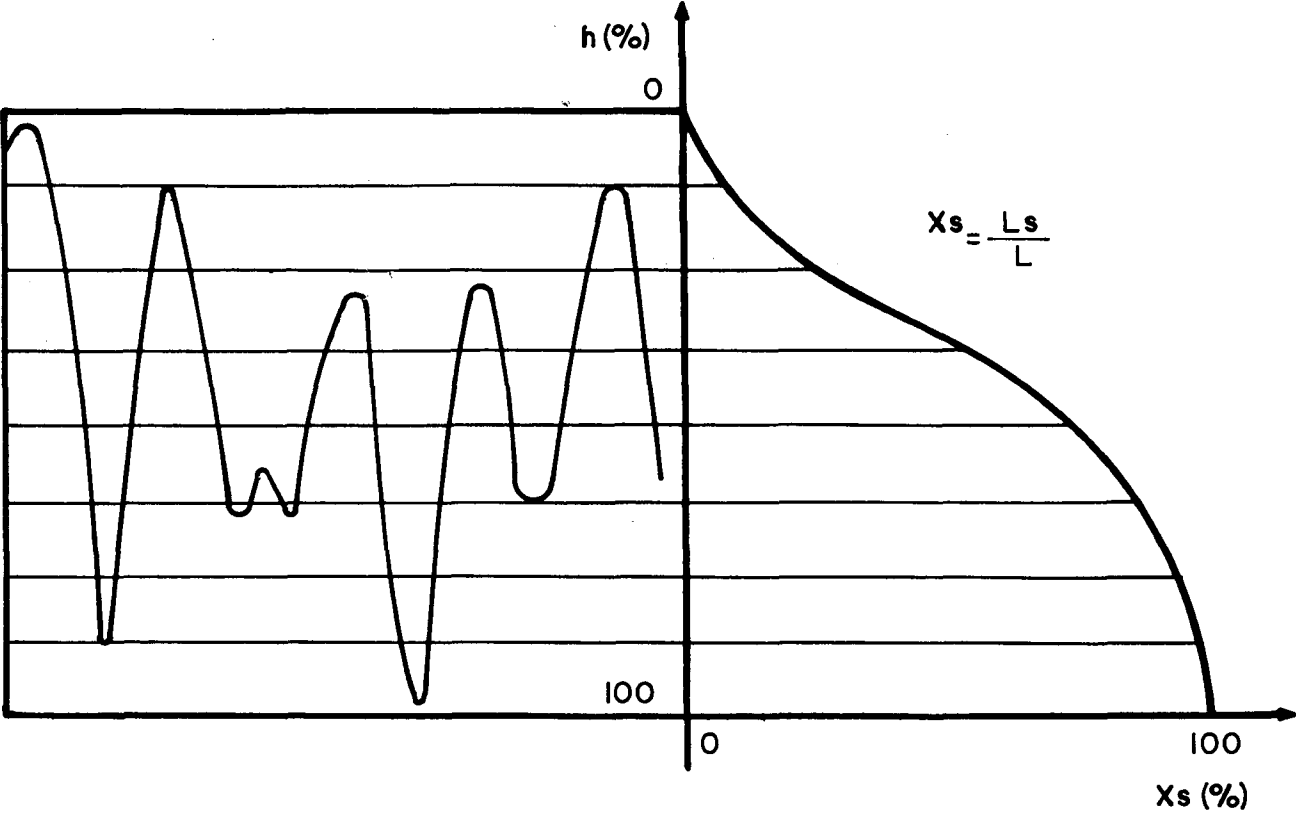


Fig. 18 - Curva de Abbott, definição.

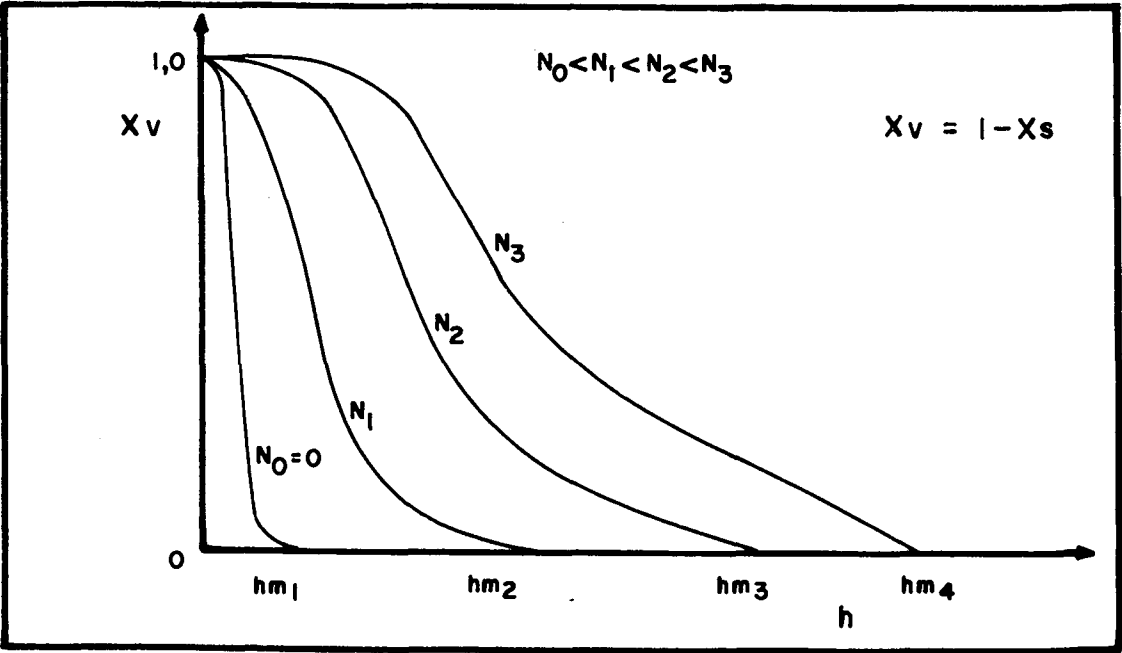


Fig. 19 - X_v vs. h para diferentes níveis de revoluções.

3.8 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.8.1 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Para a análise da microestrutura e poros, amostras de cada composição foram seccionadas com disco de diamante a úmido, sendo posteriormente revestidas (empacotadas) por uma fina lâmina de cobre ou alumínio de aproximadamente 1 mm. Após essa etapa as amostras foram embutidas a quente em baquelite e novamente seccionadas com disco de diamante. Na sequência foi realizado o lixamento em lixas d'água 400 e 600 e polimento com pasta de diamante de 6 e 3 μm .

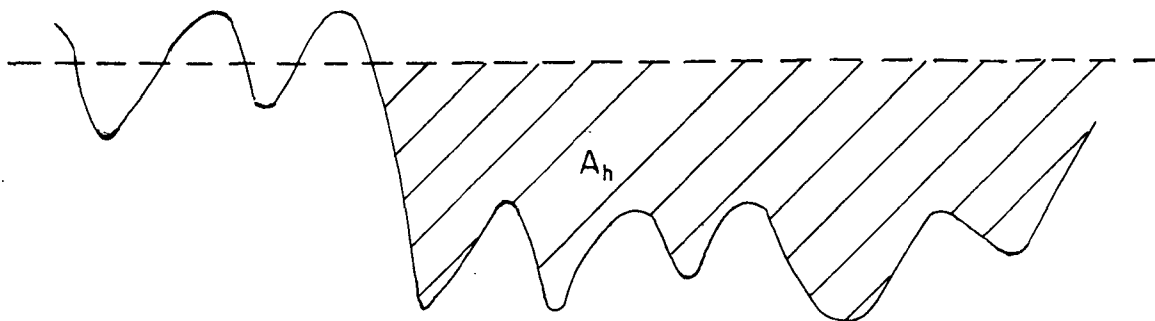


Fig. 20 - Representação da área de material que é perdida com o processo de desgaste abrasivo, no perfil de rugosidade.

3.8.2 - ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

A análise da microestrutura foi conduzida em microscópio ótico de luz refletida. A fração volumétrica da fase dispersa foi determinada pelo método da contagem de pontos conforme a norma ASTM E 576-76. O Tamanho de partículas e o livre caminho médio foi determinado considerando o comprimento médio dos interceptos, conforme norma ASTM E-20. O tamanho ou diâmetro equivalente real de partículas foi calculado dividindo-se o comprimento médio dos interceptos por 0,79. Foi determinada também a porosidade residual por unidade de área, a porosidade total e o tamanho dos poros para uma faixa específica de tamanhos. No caso da porosidade residual por unidade de área foi construída uma janela com uma área equivalente de medida de 0,02 mm^2 . A porosidade total ou fração volumétrica de poros foi determinada com o auxílio de um analisador de imagens. Neste caso as amostras foram recobertas com ouro para melhorar a visualização dos poros. A caracterização da superfície abrasionada foi realizada em amostras preparadas da mesma maneira anterior e pela observação direta da superfície abrasionada. A observação da superfície abrasionada foi conduzida em microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura.

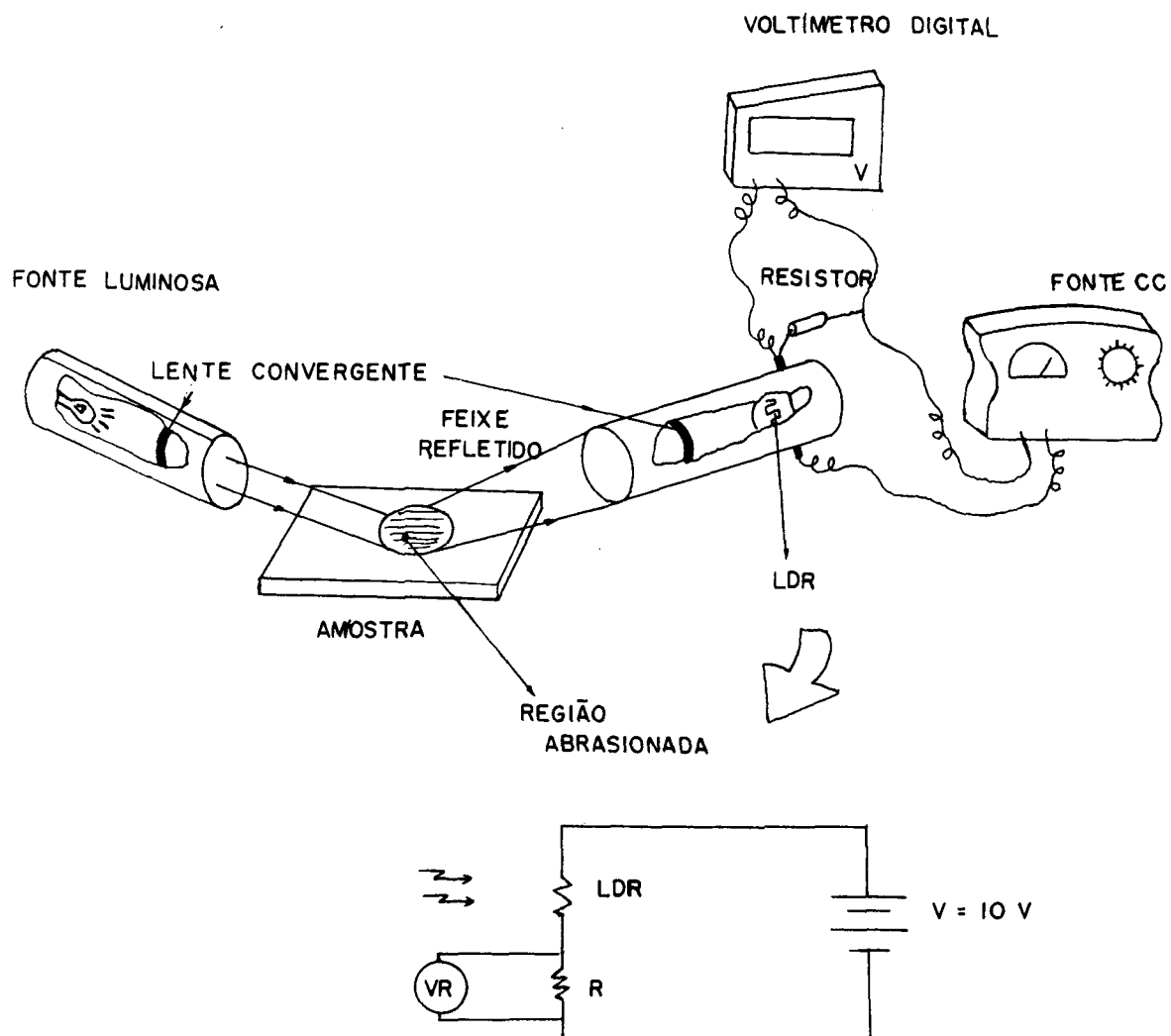


Fig. 21 - Dispositivo utilizado para medida da quantidade relativa de luz refletida, modelo POZ - 01.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA FRITA

No desenvolvimento de vidrados para revestimentos cerâmicos, a etapa subsequente à seleção e processamento das matérias primas é, basicamente, o estudo das características físicas da frita. Neste trabalho, este estudo visou caracterizar a frita, quanto a sua viscosidade e variação dimensional em função da temperatura, com o objetivo de estabelecer a temperatura de queima.

4.1.1 - VARIAÇÃO DIMENSIONAL VS. TEMPERATURA

A curva da figura 22 apresenta o comportamento da frita em termos de variação dimensional ao longo do processo de aquecimento.

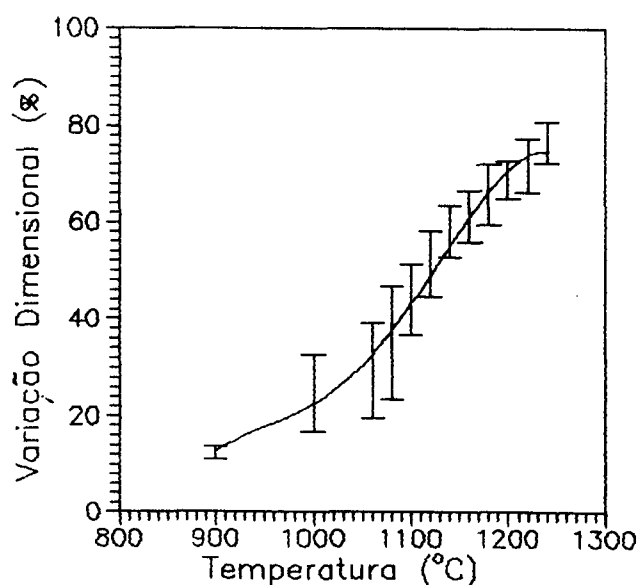


Fig. 22 - Variação dimensional (ΔH) com a temperatura.

Constata-se que o fim do processo de sinterização ocorre a aproximadamente 1060 °C, o qual é caracterizado pelo arredondamento dos cantos vivos do corpo de prova e pela inflexão da curva, com subsequente aumento acentuado de variação dimensional causado pela diminuição da viscosidade. Verifica-se também a não existência do patamar de esfera, que é uma característica das fritas para monoqueima. Esta curva serviu basicamente como critério de escolha da temperatura de sinterização das amostras submetidas ao ensaio de dilatométrica.

4.1.2 - VISCOSIDADE VS. TEMPERATURA

As curvas, dilatométrica e do ângulo de contato vs. temperatura, as quais forneceram

os dados necessários para a construção da curva de viscosidade vs. temperatura são apresentadas nas figuras 23 e 24 .

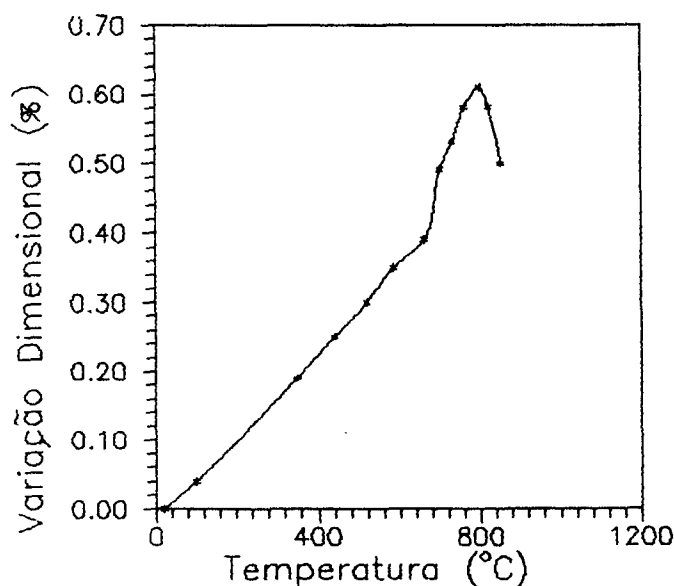


Fig. 23 - Curva dilatométrica.

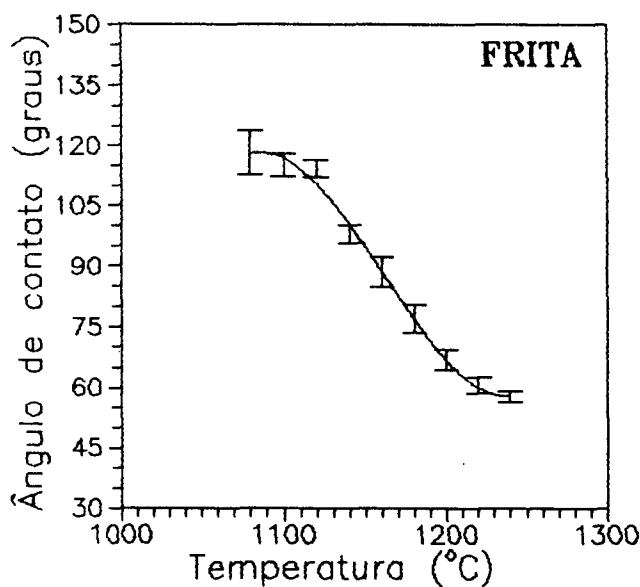


Fig. 24 - Ângulo de contato vs. T.

A curva de viscosidade vs. temperatura resultante é apresentada na figura 25 . Com base na equação geral que expressa a curva de viscosidade da frita, verifica-se que as temperaturas T_g , T_w e T_m , correspondem aos pontos característicos de viscosidade, conforme especifica a literatura, e que o intervalo de queima situa-se entre 1156 e 1370 °C. Estes dados possibilitaram a seleção da temperatura e do ciclo de queima os quais foram

mencionados no capítulo anterior. Convém salientar também que a escolha da temperatura e do ciclo de queima foi baseada no fato de que a frita selecionada é uma frita de monoqueima, e que os ciclos modernos de monoqueima não são superiores a 60 min. com temperaturas de queima geralmente entre 1160 e 1180 °C. A tabela 6 apresenta resumidamente os dados obtidos.

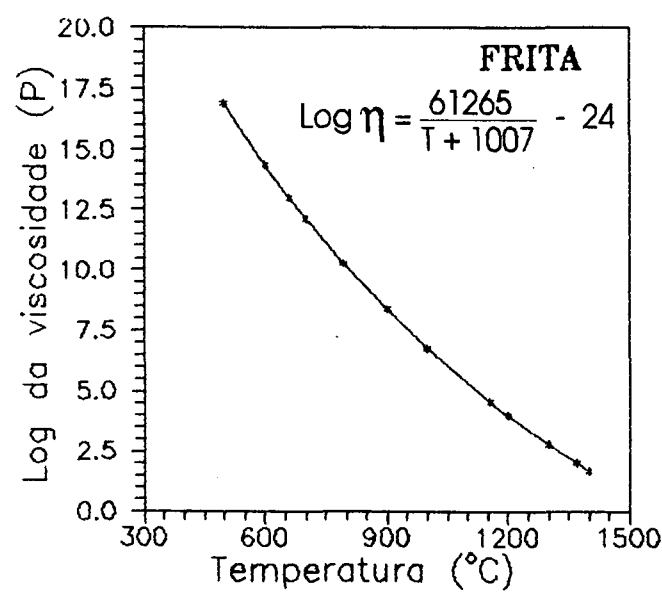


Fig. 25 - Curva de viscosidade vs. temperatura

Tabela 6 - Resumo dos dados obtidos

material	Tg (°C) $\eta = 10^{13} \text{ P}$	Tw (°C) $\eta = 10^{10,25} \text{ P}$	Tm (°C) $\eta = 10^{4,55} \text{ P}$	int. de queima (°C)
frita	659 (0,72)	793 (8,52)	1156	1156 - 1370

4.2 - CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural visou basicamente determinar parâmetros microestruturais tais como o diâmetro médio de partículas (d β), livre caminho médio (λ), fração volumétrica (fv β), da fase de reforço (ZrSiO $_4$) distribuída na fase vítrea (matriz) constituída pela frita, e a porosidade residual de cada composição em termos da quantidade de poros por unidade de área, sua fração volumétrica e tamanho.

4.2.1 - ANÁLISE DA MICROESTRUTURA

O aspecto da microestrutura de cada composição, com exceção da frita é, apresentado nas micrografias da figura 26. Estas micrografias foram realizadas na região correspondente a superfície do piso. Com base nelas pode-se observar a presença da fase cristalina (ZrSiO $_4$) de cor ciara e morfologia irregular, distribuída aleatoriamente na matriz vítrea (frita) de cor cinza, e poros abertos. O aspecto da porosidade residual na camada dos vidrados estudados, incluindo a frita e o pó de silicato de zircônio são apresentados nas micrografias da figura

27. A morfologia das partículas de $ZrSiO_4$ é mantida, já que, o $ZrSiO_4$ não se dissolve nestas temperaturas (1170 °C), como pode ser observado comparando-se a figura 27 (h) com as demais. A forma arredondada dos poros, a qual foi observada em todas as composições, indica que a temperatura de queima foi adequada. Os parâmetros microestruturais e a porosidade residual medidos são apresentados na tabela 7, incluindo os parâmetros microestruturais projetados. Os valores individuais de cada parâmetro microestrutural, medido com os respectivos desvios, são apresentados nos anexos III e IV.

Com base na tabela constata-se que o número de poros/mm² diminui a medida que a fração volumétrica de $ZrSiO_4$ aumenta, sendo esta influência mais acentuada para o grupo de composições com menor tamanho médio de partículas de $ZrSiO_4$. A diminuição do número de poros/mm² é uma consequência da diminuição da fração volumétrica da fase vítrea, já que, a sua diminuição está associada ao aumento da fração volumétrica de $ZrSiO_4$, e que a porosidade é oriunda da fase vítrea. No entanto, a porosidade total (fração volumétrica de poros) aumenta como consequência do aumento da fração volumétrica de $ZrSiO_4$ e da diminuição do livre caminho médio. Isto é devido ao efeito do ancoramento de bolhas exercido pelas partículas gerando, conseqüentemente, o coalescimento de bolhas durante o processo de queima, como é o caso das composições 2 e 5.

Tabela 7 - Parâmetros microestruturais medidos e porosidade.

comp.	dβ [μm]	λ [μm]	fvβ [-]	poros/ mm ²	poros total [%]	% poros < 50 μm
1	-	-	-	212	0,61	100,0
2	(34,0) 47,7	(60) 22,35	(0,274) 0,273	92	5,31	100,0
3		(120) 39,97	(0,159) 0,134	124	2,13	100,0
4		(180) 60,33	(0,112) 0,112	134	1,08	100,0
5	(48,5) 83,0	(60) 47,16	(0,350) 0,300	78	12,12	64,1
6		(120) 87,23	(0,212) 0,234	138	2,03	100,0
7		(180) 105,32	(0,152) 0,155	178	2,80	75,0

() - Parâmetros microestruturais projetados.

A comparação entre os parâmetros microestruturais projetados e medidos mostra, como era de se esperar, desvios para o parâmetro λ, devido à diferença entre os tamanhos de partículas projetados e medidos, já que, a técnica de separação granulométrica das partículas de $ZrSiO_4$ empregada, foi por peneiramento. No entanto, conseguiu-se obter uma variação do livre caminho médio que possibilitou investigar o efeito desejado. De fato, uma otimização dos parâmetros microestruturais projetados e medidos pode ser obtida a posteriori conhecendo-se a distribuição e tamanho médio de partículas, após peneiramento, já que, o tamanho médio obtido por essa técnica de seleção tende a ser maior do que a média estimada, devido a morfologia irregular das partículas, a qual é caracterizada por uma alta relação comprimento/largura. Conseqüentemente, o λ projetado é maior que o λ medido.

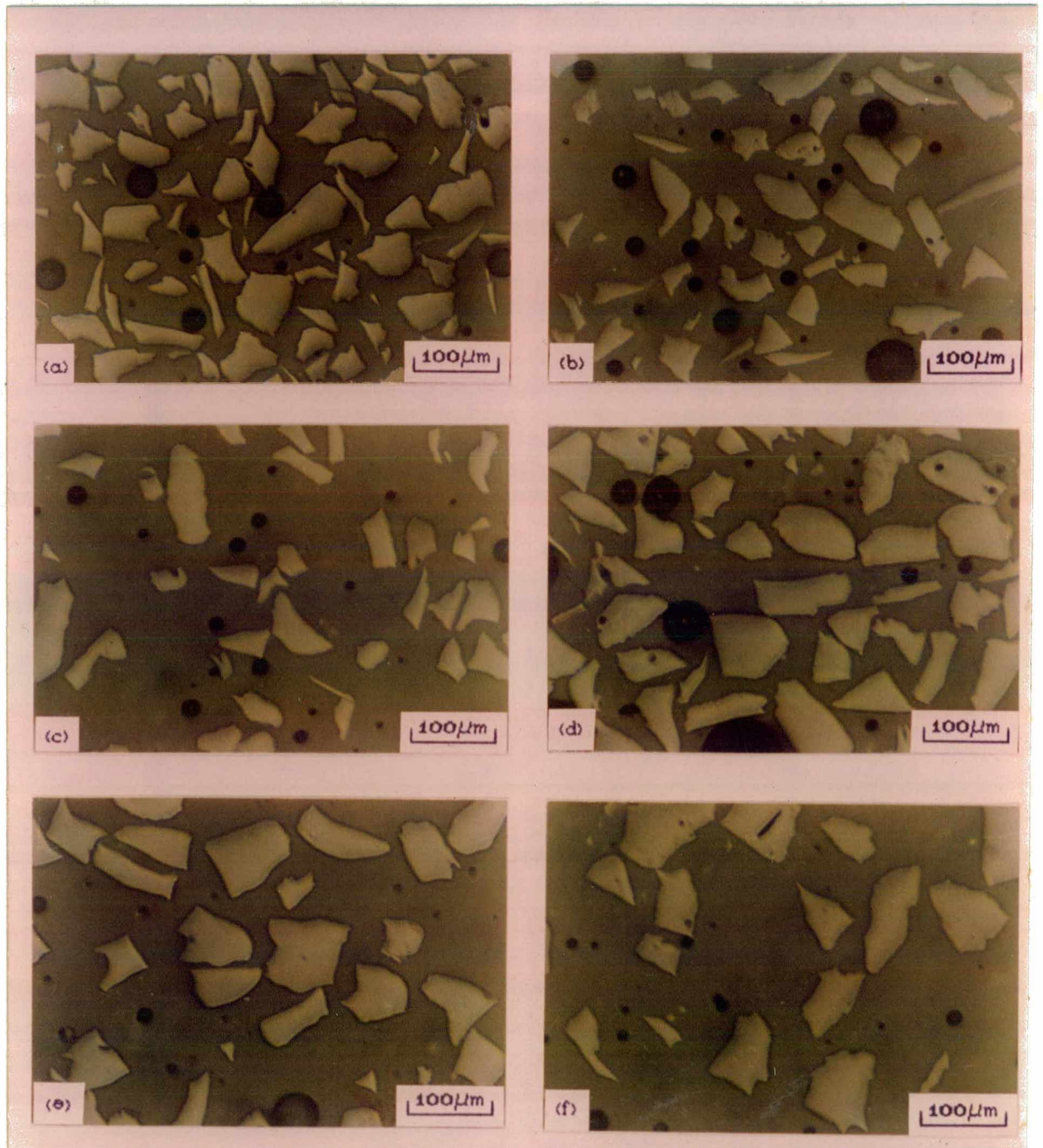


Fig. 26 - Micrografias correspondentes à região superficial dos corpos de prova das composições estudadas. (a). $d\beta=47,74 \mu\text{m}$, $fv\beta=0,273$, $\lambda=22,35 \mu\text{m}$; (b). $d\beta=47,74 \mu\text{m}$, $fv\beta=0,134$, $\lambda=39,57 \mu\text{m}$; (c). $d\beta=47,74 \mu\text{m}$, $fv\beta=0,112$, $\lambda=60,33 \mu\text{m}$; (d). $d\beta=83,00 \mu\text{m}$, $fv\beta=0,300$, $\lambda=47,16 \mu\text{m}$; (e). $d\beta=83,00 \mu\text{m}$, $fv\beta=0,234$, $\lambda=87,23 \mu\text{m}$; (f). $d\beta=83,00 \mu\text{m}$, $fv\beta=0,155$, $\lambda=105,32 \mu\text{m}$. Microscopia ótica, somente polido, sem ataque.

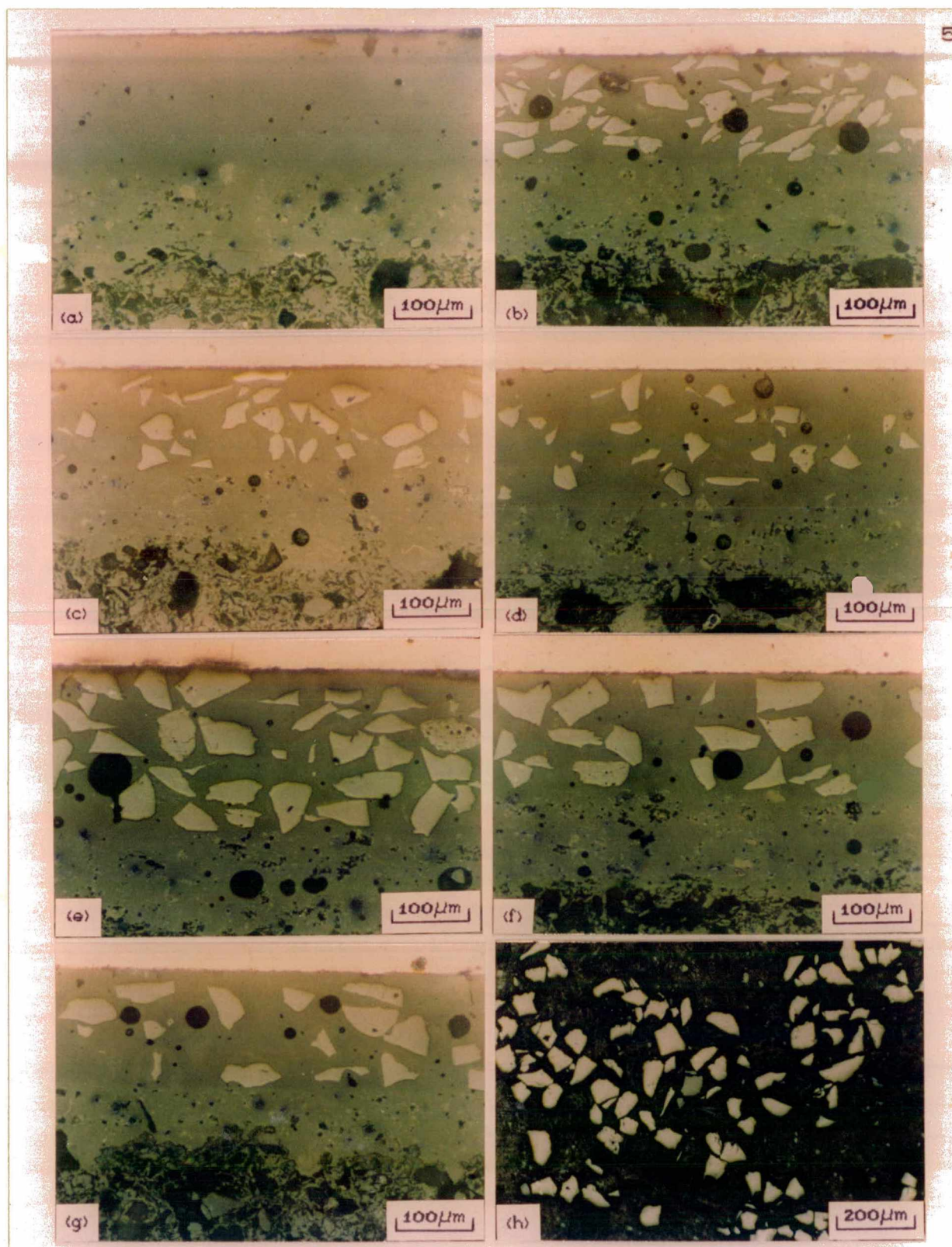


Fig. 27 - Micrografias da secção transversal dos corpos de prova das composições estudadas e do pó de silicato de Zr. (a). comp.1 (frita), (b). comp.2, (c). comp.3, (d). comp.4, (e). comp.5, (f). comp.6, (g). comp.7, (h). pó de silicato de Zr. Microscopia ótica, somente polido, sem ataque.

4.3 - CARACTERIZAÇÃO DA RESISTÊNCIA À ABRASÃO

Os resultados referentes ao comportamento sob condição de desgaste abrasivo estão representados na figura 28. Sob o ponto de vista da classificação PEI os melhores resultados obtidos foram para as composições 1,3,4 e 7, as quais apresentaram classificação PEI - V e classe de limpabilidade 3.

No entanto, estes resultados são contraditórios com os obtidos pela avaliação física do desgaste abrasivo, pelo método do rugosímetro. Neste caso, as composições com melhores desempenhos (menor perda de material) são as 2 e 5, as quais correspondem ao menor livre caminho médio, para os dois tamanhos médios de partículas respectivamente empregados e as mais altas frações volumétricas, como era de se esperar a partir da abordagem do projeto microestrutural. Esta condição observada é típica do critério de avaliação PEI, já que esta baseia-se em critério visual, onde o contraste, brilho e cor entram como fatores complicadores da avaliação. De fato, as duas superfícies 2 e 5 são as que apresentam as maiores reflexões relativas quando submetidas ao reflectômetro / POZ - 01.

Esta constatação contribui para o entendimento dos resultados contraditórios obtidos pela avaliação PEI e rugosímetro. Os testes empregando-se o reflectômetro, proposto neste trabalho, mostrou-se como uma ferramenta complementar aos métodos PEI e rugosímetro. Além da possibilidade de se conseguir uma medida indireta da rugosidade em unidades físicas (Volts), o método pode caracterizar o contraste entre a superfície não abrasionada e a abrasionada. Assim, quanto menor a medida em volts mais rugosa ou menos brilhante é a superfície e, portanto quanto maior a reflexão relativa maior o contraste.

As curvas de Abbott e os valores relativos a perda de material com a evolução do processo de desgaste abrasivo, calculados a partir das mesmas, para cada composição estudada, são apresentadas nos anexos I e II respectivamente. Através das curvas de Abbott pode-se observar que todas as composições, como era de se esperar, sofreram uma perda gradativa de material a medida que o processo de desgaste evoluiu. Esta perda gradativa de material com a evolução do processo de desgaste pode ser melhor compreendida, observando-se que quando N aumenta, ou seja, $N > 0$ a profundidade " h ", que representa a profundidade do perfil de rugosidade, também aumenta. Entretanto, convém observar que o aumento de profundidade registrado nas curvas de Abbott não significa necessariamente uma maior perda de material, já que a perda de material é calculada com relação ao perfil de rugosidade do material não abrasionado ($N = 0$). Contudo, profundidades maiores são indicativas de maiores rugosidades. De fato, as curvas de Abbott das composições 2 e 5, as quais apresentaram os melhores resultados quanto a perda de material, embora apresentem uma elevada rugosidade, se deslocam muito pouco umas das outras quando N aumenta, o que significa um desgaste gradativo com menor perda de material. As composições 1, 4 e 7, no entanto, apresentaram as maiores perdas de material, já que a distância relativa entre suas curvas de Abbott quando N aumenta, também aumenta.

4.4 - ESTUDO DO MECANISMO DE DESGASTE

O desgaste abrasivo de materiais frágeis, e especialmente de vidrados, é um fenômeno complexo e de difícil quantificação, pois depende de inúmeros fatores como: dureza e rugosidade da superfície; módulo de elasticidade; tenacidade, além dos fatores microestruturais como: a presença de fases cristalinas e porosidade residual [1,3,27]. Apesar de inúmeras tentativas empíricas de investigação sobre a taxa de remoção de material em condições de desgaste abrasivo, o entendimento do mecanismo de desgaste ainda é pouco conhecido, apesar de ser o pré-requisito fundamental para o desenvolvimento de materiais com características microestruturais otimizadas de resistência à abrasão.

No caso particular de vidrados cerâmicos submetidos ao desgaste abrasivo pelo

método PEI, a remoção de material ocorre devido ao movimento de partículas mais duras que o material vidrado, sob a ação de forças de natureza mecânica normais e paralelas a superfície, produzindo o riscamento "grooving" e, posteriormente, o lascamento e remoção de material.

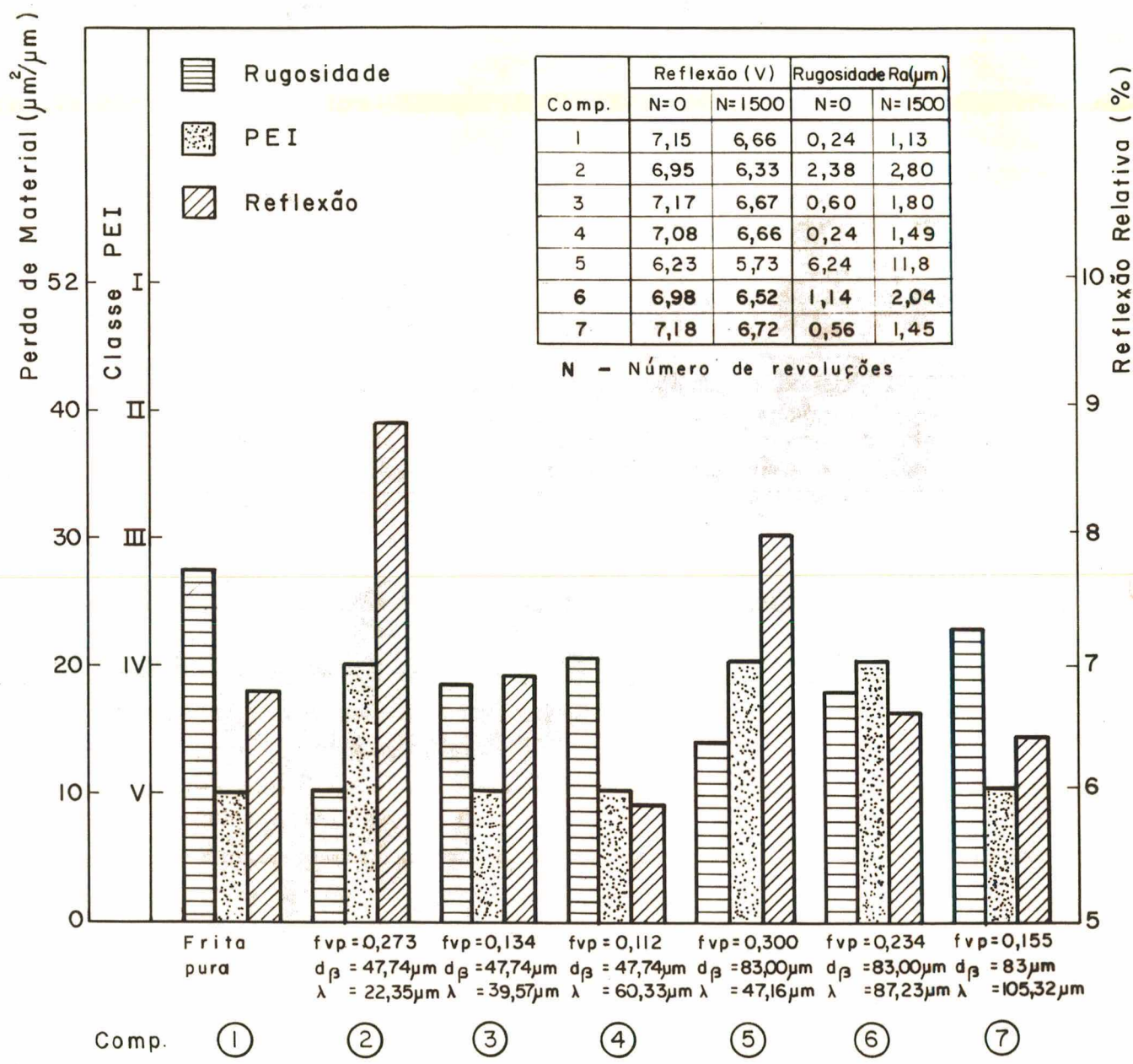


Fig. 28 - Resultados dos ensaios para avaliação do desgaste abrasivo, empregando os métodos da rugosidade, PEI e reflexão relativa de luz (POZ - 01), das composições estudadas.

A figura 29 mostra o aspecto da superfície abrasionada em níveis crescentes de revoluções, indicando que a remoção de material ocorre pelo arrancamento, produzido por fissuras localizadas, de pequenas porções de material formando crateras com dimensões

de aproximadamente 10 a 250 μm de extensão diametral.

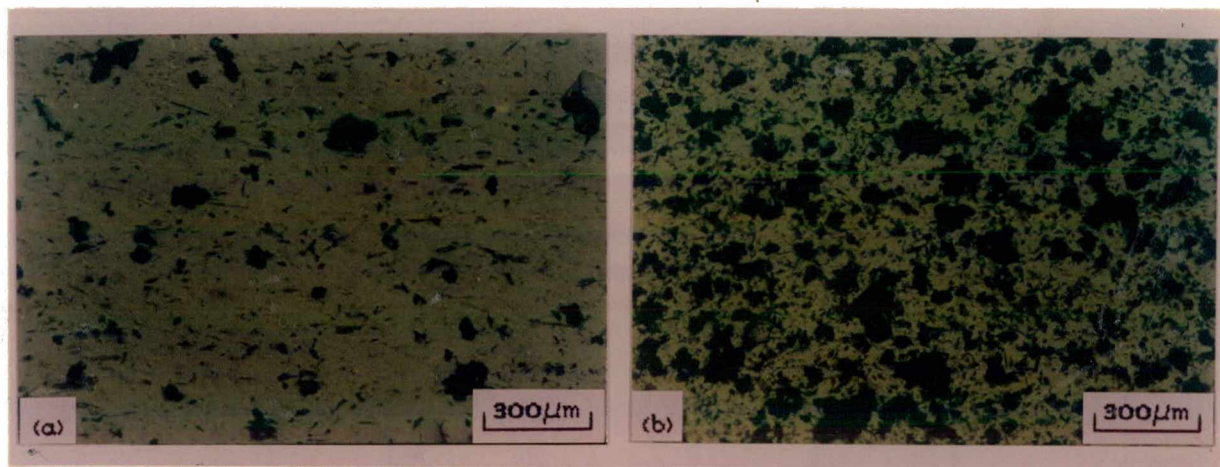


Fig. 29 - Micrografia ótica da superfície do corpo de prova, na região abrasionada da composição 1 (frita). (a) N = 150 rev. e (b) N = 1500 rev..

O processo de fratura frágil, o qual é observado na maioria dos materiais cerâmicos é um processo no qual a fratura ocorre com pequena ou nenhuma deformação plástica. Materiais não cristalinos tais como o vidro, são sempre frágeis abaixo da temperatura de transição "T_g" e a aparência da superfície de fratura é denominada concoidal [27]. A fratura frágil de um vidro ou um vidrado e a fratura por clivagem de um cristal requer duas etapas, primeiro a nucleação e, subsequente, a propagação de uma trinca até a fratura final.

Baseado em extensivos estudos do mecanismo de fratura durante indentação estática e impacto localizado, tem crescido a convicção por parte de muitos autores [28,29,30,31,32] que os métodos de análise do mecanismo de fratura por indentação podem ser aplicados para auxiliar no entendimento dos mecanismos de fratura de materiais vítreos. Um modelo do mecanismo de fratura com remoção de material, reconhecido recentemente por vários pesquisadores [30,31,32] é o da fratura lateral, a qual pode ser produzida pela aplicação de uma carga por meio de um indetador (pirâmide de diamante Vickers) à superfície do material em estudo e pela análise posterior dos danos causados à esta mesma superfície através de microscopia ótica e eletrônica. Uma representação esquemática do mecanismo de fratura lateral é apresentado na figura 30. A sequência básica de eventos e subsequente propagação de trincas é a seguinte [28,29,30,32]:

(a) - **Carregamento inicial:** o indetador produz uma zona de deformação plástica que aumenta com o aumento da carga aplicada;

(b) - **Zona crítica:** ocorre a falha induzida por deformação - surgimento de uma trinca vertical, localizada abaixo do ponto de contato, simétrica à carga aplicada. Sua orientação depende da geometria do indetador;

(c) - **Crescimento estável da trinca:** o aumento da carga aplicada causa uma extensão estável da trinca vertical;

(d) - **Remoção inicial da carga aplicada:** a trinca vertical começa a se fechar, porém, não cicatriza;

(e) - **Trincamento devido a tensões residuais:** relaxação do material deformado

na zona de contato antes da total remoção do indentador. Tensões residuais de tração dão origem ao desenvolvimento de trincas laterais;

(f) - Remoção total da carga aplicada: as trincas laterais continuam a se desenvolver em direção a superfície do corpo de prova podendo causar o lascamento.

A distribuição de tensões durante o ciclo de indentação visto na figura 30, é apresentada de forma esquemática na figura 31, onde P é a carga imposta pelo indentador à superfície de teste e P_r a força residual de tração decorrente da expansão da zona deformada elasticamente quando da remoção da carga P . Os sinais (-) e (+), neste caso, indicam tensões de compressão e tração respectivamente.

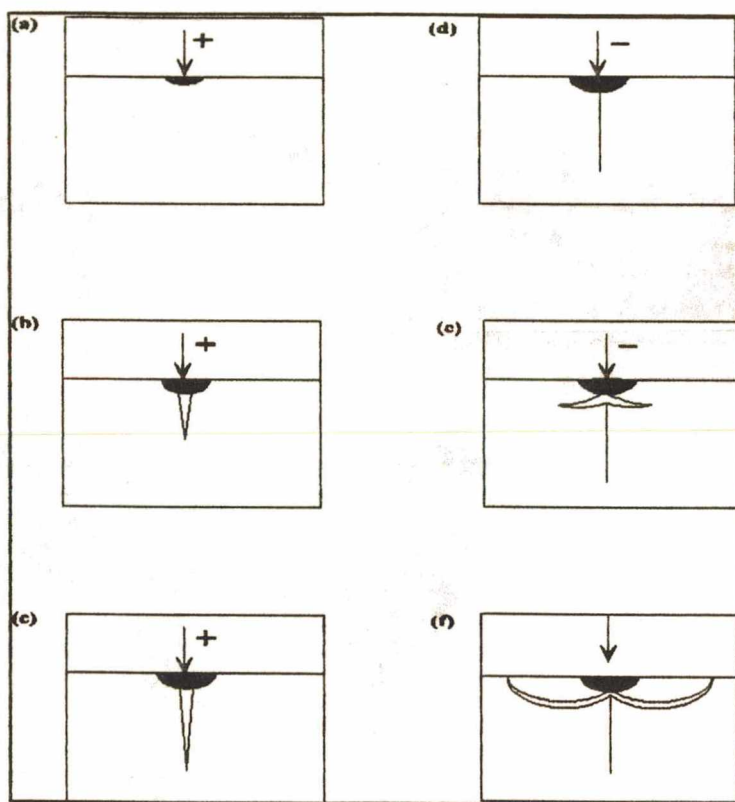


Fig. 30 - Sequência esquemática de eventos do mecanismo de fratura lateral [28,29,30,32].

A observação da secção transversal das amostras abrasionadas, através da microscopia ótica, conforme mostra a figura 32, fornecem uma evidência clara da similaridade entre o modelo de fratura produzida por um indentador e o produzido no vidro abrasionado, o qual elucida o mecanismo de formação inicial de crateras pela propagação de trincas laterais.

O desenvolvimento dessas trincas, portanto, vai depender das tensões residuais criadas pelas partículas abrasivas (ou pelo indentador) quando a partícula perde o contato com a superfície ou seja, quando surgem as tensões trativas na subsuperfície do vidro, devido a remoção da carga. A fratura ocorre se a tensão local ultrapassar um certo valor

crítico (σ_{th} - threshold). Sua extensão vai depender, conseqüentemente, da força normal aplicada pela partícula abrasiva sobre a superfície do vidro, do tamanho da partícula abrasiva e ainda da microestrutura do material. Neste caso particular o parâmetro microestrutural mais importante é o livre caminho médio entre as partículas de reforço microestrutural. As evidências microestruturais da figura 33, mostram seqüencialmente as etapas envolvidas no processo de remoção de material: riscamento, formação de trinca lateral e formação de crateras.

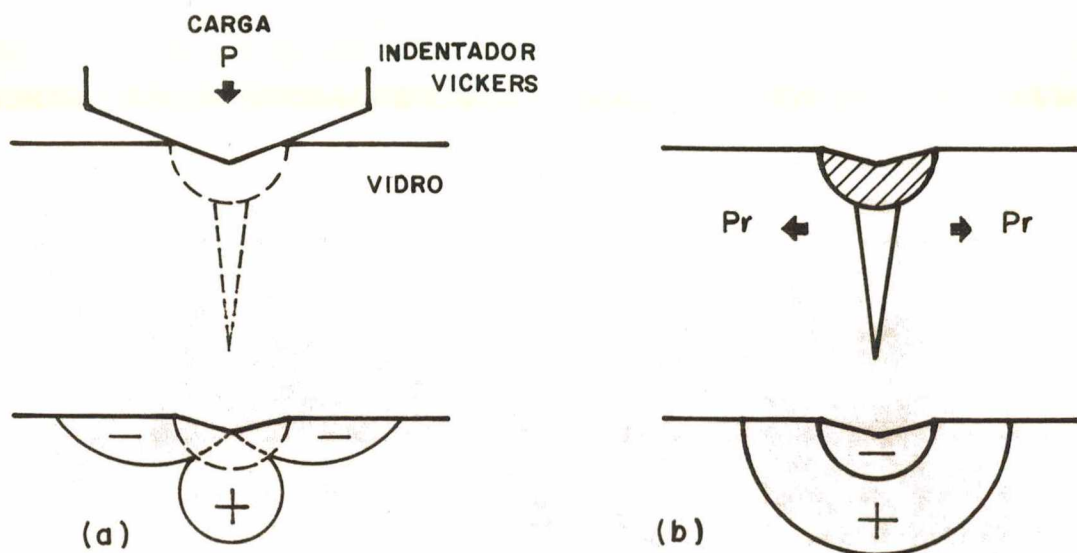


Fig. 31 - Distribuição de tensões durante indentação estática. (a). Carga total aplicada, (b). Após remoção da carga [29].

As figuras 33 (c) e (d) mostram o efeito do livre caminho médio e do diâmetro das partículas de reforço no mecanismo de remoção de material. Constata-se uma diminuição do tamanho médio das crateras com a diminuição do tamanho de partículas de reforço e do livre caminho médio.

Portanto, a redução do livre caminho médio dificulta o processo de abrasão de duas maneiras. Por um lado, estatisticamente, as partículas abrasivas terão menor contato com a matriz vítrea, inibindo o desenvolvimento do processo abrasivo, ou seja, dificultando o aparecimento de tensões residuais críticas a ponto de produzir a nucleação e propagação de trincas laterais. Por outro lado, as partículas de reforço estando mais próximas uma das outras, podem mais facilmente atuarem como barreiras a propagação de trincas "crack arrest" produzindo, conseqüentemente, crateras de menor tamanho. As evidências experimentais não permitem um entendimento claro do efeito do tamanho médio das partículas sobre a resistência a abrasão, já que seu efeito pode ser confundido com o do livre caminho médio. No entanto, como as partículas de menor tamanho fornecem resistências maiores do que as de maior tamanho, as mesmas devem atenuar o processo de desgaste abrasivo, já que é razoável supor que as partículas de reforço participam do mecanismo de desgaste abrasivo, seja interagindo com a trinca principal ou nucleando trincas secundárias.

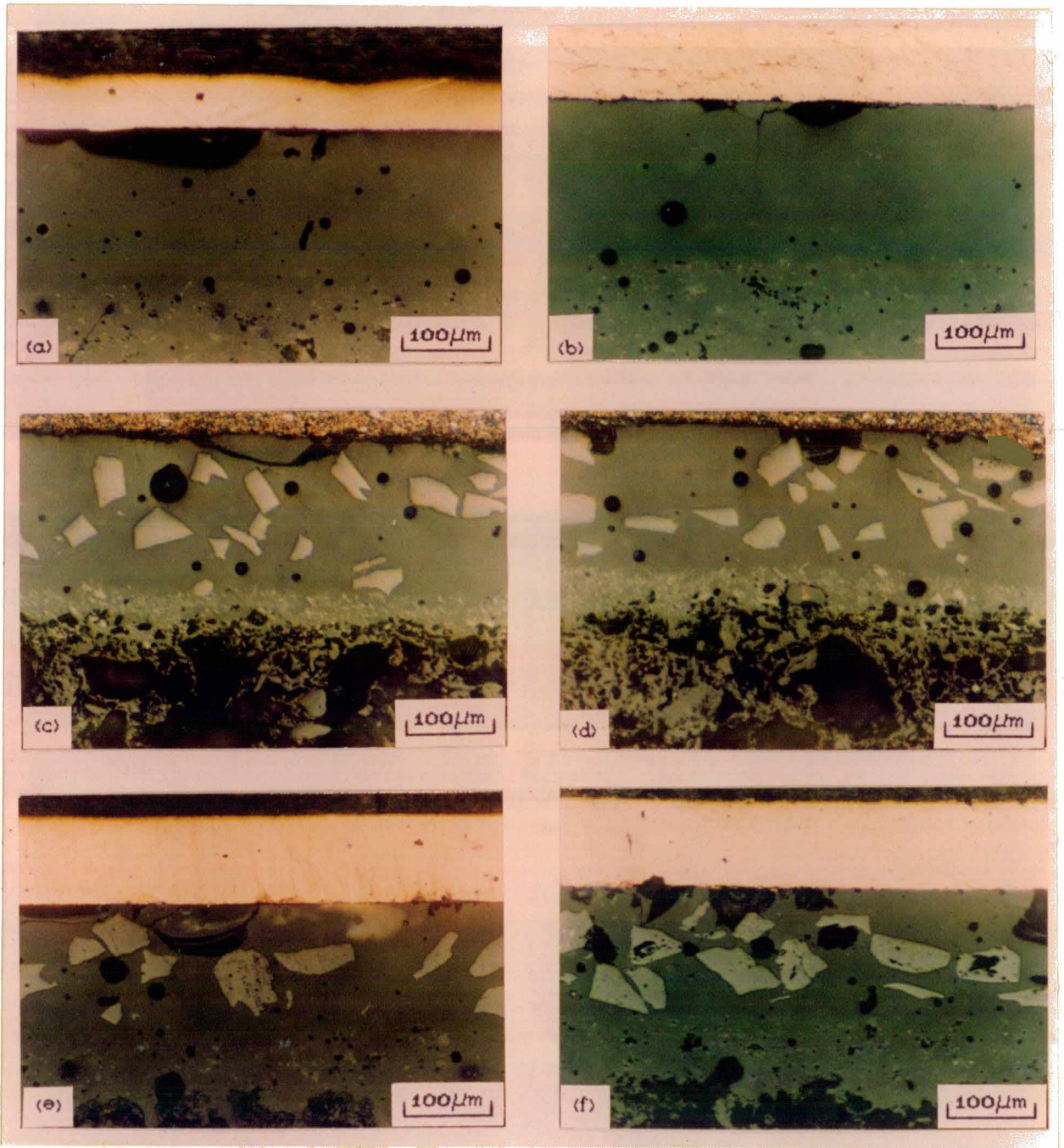


Fig. 32 - Micrografias óticas da secção transversal dos corpos de prova na região abrasionada para N = 150 rev. (a),(b).Comp.1 (frita); (c),(d),(e),(f). Composição 7. Somente polido, sem ataque.

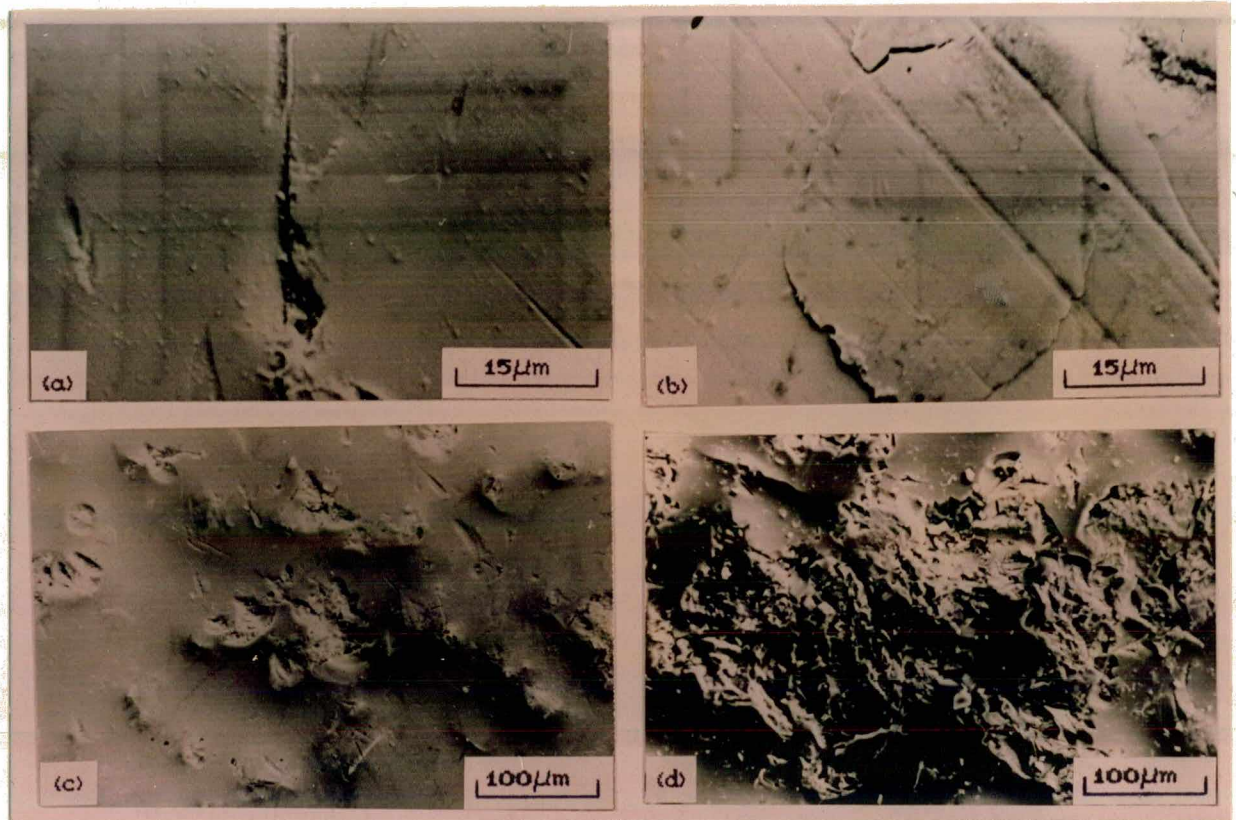


Fig. 33 - Micrografias dos corpos de prova na região abrasionada para $N = 150$ rev., em microscópio eletrônico de varredura. (a). comp.2 - $d\beta=47,74 \mu\text{m}$, $f_v\beta=0,273$, $\lambda=22,35 \mu\text{m}$; (b). comp.1 - frita; (c). comp.2; (d). comp.5 - $d\beta=83,00 \mu\text{m}$, $f_v\beta=0,300$, $\lambda=47,17 \mu\text{m}$.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

(a) - A metodologia para caracterização da frita, baseada na equação de Vogel-Fulcher-Tammann da viscosidade, mostra ser uma técnica eficaz sob o ponto de vista prático, já que, é de fácil aplicação e fornece os resultados desejados;

(b) - O uso do rugosímetro para quantificação do desgaste abrasivo (perda de material), é uma ferramenta auxiliar na caracterização de vidrados cerâmicos por permitir a determinação efetiva do desempenho ao desgaste destes materiais ao contrário do método da avaliação visual-PEI. Além disto possibilita a obtenção de uma resposta rápida de resultados, já que o sistema é totalmente automatizado. Em adição, existe a possibilidade de se avaliar a qualidade da superfície dos pisos quanto a sua rugosidade o que é um fator de importância tecnológica;

(c) - A utilização da técnica de luz refletida modelo POZ - 01, desenvolvida neste trabalho para a quantificação dos efeitos oriundos da análise visual do desgaste abrasivo, é uma ferramenta complementar ao diagnóstico de avaliação do desgaste abrasivo de vidrados cerâmicos;

(d) - A porosidade da camada dos vidrados estudados aumenta com o aumento da fração volumétrica de partículas de silicato de zircônio, particularmente para as composições com maiores tamanhos de partículas de silicato de zircônio, embora o livre caminho médio tenha sido maior para uma mesma fração volumétrica;

(e) - A obtenção de baixa porosidade é um fator que contribui para o aumento da resistência a abrasão pelo método de avaliação visual - PEI, já que o teste de manchamento está diretamente relacionado com este fator;

(f) - A resistência a abrasão (perda de material) medida através do rugosímetro aumenta com o aumento da fração volumétrica e com a redução do tamanho de partículas de silicato de zircônio e do livre caminho médio;

(g) - A análise do mecanismo de desgaste abrasivo baseado no mecanismo de fratura lateral por indentação mostra-se adequado para auxiliar no entendimento do mecanismo de fratura com remoção de material de materiais vítreos;

(h) - Por último, convém salientar que de um ponto de vista prático, o conceito de projeto microestrutural pode auxiliar na seleção de vidrados que requerem elevada resistência ao desgaste abrasivo. Neste caso, o tamanho, a fração volumétrica e o livre caminho médio da fase de reforço podem ser otimizados em relação ao tamanho das partículas abrasivas.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

-Estudo da influência do ciclo térmico na porosidade da camada de vidrados, baseado na curva de viscosidade vs. temperatura.

-Estudo da influência do tamanho de partícula e fração volumétrica de uma segunda fase de reforço em faixas mais amplas de tamanhos de partículas e fração volumétrica, na resistência ao desgaste abrasivo.

-Estudo da relação existente entre os tamanhos de partículas obtidos por peneiramento e os medidos, de forma, a permitir uma aproximação mais precisa da previsão da microestrutura antes do processo de queima, baseado no projeto da microestrutura.

-Aplicação do modelo POZ - 01 em conjunto com o rugosímetro na elaboração de um estudo mais detalhado da influência de cores, brilho, porosidade e rugosidade na resistência a abrasão, com o propósito de estabelecer uma relação entre o método de avaliação visual - PEI e uma unidade quantificável fisicamente.

-Desenvolvimento de equipamento baseado em indentação com remoção de material para estudos mais avançados do mecanismo de desgaste de materiais vítreos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - ROSSINI, M. A. Resistência a abrasão de vidrados utilizados para revestimentos de pisos cerâmicos. Dissertação de mestrado do departamento de engenharia mecânica da UFSC, Florianópolis-S. C. , 1992.
- [2] - ESCARDINO, A. ; IBANEZ, M. J. ; BLASCO, A. ; AMOROS, J. L. Empleo del rugosímetro para el estudio cuantitativo de la degradacion, por abrasion, de vidrados ceramicos. Anais do II Qualicer, pp. 229-253, 1992.
- [3] - FELIU, C. ; IBANEZ, M. J. ; MORENO, A. ; CARCELLER, J. V. Factors degrading tile glazes through abrasion. Qualicer, TBI-V.6, N. 6, Spain, 1990.
- [4] - OLIVEIRA, A. P. N. ; DONEDA, C. ; ALARCON, O. E. Estudo do desgaste abrasivo em superfícies cerâmicas esmaltadas utilizando um rugosímetro. Anais do X CBECIMAT, São Paulo, 1992.
- [5] - ROODHORST, J. Abrasion resistance of ceramic glazes and its measurement. Ceramic Glazes - Science and Technology, Faenza/Editrice - 3rd CERP Proceedings, Oct. 1979.
- [6] - FISCHER, T. E. Friction and wear of ceramics. Wear of ceramics, vol. 24, 1990.
- [7] - TAYLOR, J. R. ; BULL, A. C. Ceramic glaze technology. London, Oxford Press, 1986.
- [8] - STEFANOV, S. ; BATSCHWAROV, S. Ceramic glazes. Ed. Bauverlag, Wrisbaden und Berlin, 1988.
- [9] - PARMELEE, A. W. Ceramic glazes. Ed. Cahnners books, Boston, 1973.
- [10] - NORTON, F. N. Fine ceramics. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [11] - NORTON, F. H. Introdução a tecnologia cerâmica. Edgard Blucher, São Paulo, 1973.
- [12] - ZARZYCKI, J. Les verres et l'etat vitreux. Ed. Masson, Paris, 1982.
- [13] - BANSAL, N. P. ; DOREMUS, R. H. Handbook of glass properties. Academic press inc., 1986.
- [14] - VAN VLACK, L. H. Propriedades dos materiais cerâmicos. Edgard Blucher, São Paulo, 1973.
- [15] - NAVARRO, J. M. F. El vidrio. Edit. C.S.I.C., Madrid, 1984.
- [16] - UHLMANN, D. R. ; KREIDL, N. J. Glass: Science and technology. Vol. 1, New York, Academic press, 1983.
- [17] - PEREZ, E. A. Informacion general de esmaltes. Ceramica información, n. 178, 1992.
- [18] - MAGRINI, F. ; FERRARI, R. ; BRUNETTI, P. Ruolo della viscosita e della tensione superficiale nel processo di cottura delle vetrine smalti ceramici. Ceramica Informazione. 171:391-98, lug. 1979.

- [19] - MONARI, G. ; MANFREDINI, T. ; MICHELINI, N. Estudio sobre las transformaciones físico-químicas por pequenas agregaciones de componentes especiales em los esmaltes. Ceramica información ,1991.
- [20] - AMOROS, J. L. ; BLASCO, A. ; CARCELLER, J. V. ; SANZ, V. Acuerdo esmalte-suporte (II). Tecnica ceramica, N. 179, 1990.
- [21] - LEAL, L. C. M. Apostila de tribologia. Departamento de engenharia mecânica, UFSC, Florianópolis-S. C. , 1988.
- [22] - DONEDA, C. ; OLIVEIRA, A. P. N. ; ALARCON, O. E. , Caracterização do efeito da alumina e silicato de zircônio em frita de zircônio a partir das curvas de viscosidade. Anais do X CBECIMAT, São Paulo, 1982.
- [23] - OLIVEIRA, A. P. N. ; DONEDA, C. ; FEIJÃO, J. F. ; ROSA, F. G. ; ALARCON, O. E. A influência do tamanho de partícula na viscosidade e porosidade de uma frita branca de zircônio. Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba - Pr. , 1993.
- [24] - DONEDA, C. ; OLIVEIRA, A. P. N. ; ALARCON, O. E. Estudo do efeito de endurecedores em fritas cerâmicas: Relação entre porosidade/viscosidade/microestrutura. Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-Pr. , 1993.
- [25] - AMOROS, J. L. ; NEGRE, F. ; MORENO, A. ; ENRIQUE, J. Desarrollo de borbuja em esmaltes (I). Tecnica ceramica, N. 179, pp. 658-667, 1990.
- [26] - AMOROS, J. L. ; NEGRE, F. ; MORENO, A. ; ENRIQUE, J. Desarrollo de borbuja em esmaltes (II). Tecnica ceramica, N. 180, pp. 46-56, 1990.
- [27] - KINGERY, W. D. ; BOWEN, H. K. ; UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. Second edition, Wiley interscience, USA, 1975.
- [28] - LAWN, B. R. ; SWAIN, M. V. Microfracture beneath point indentations in brittle solids. Journal of Materials Science (10), 1975.
- [29] - HARANO, T. ; ISHIKAWA, H. ; SHINKAI, N. ; MIZUHASHI, M. Crack evolution in vickers indentation for soda-lime-silica glass. Journal of Materials Science (17), 1982.
- [30] - LAWN, B. ; WILSHAN, R. Review indentation fracture: Principles and applications. Journal of Materials Science (10), 1975.
- [31] - EVANS, A. G. ; MARSHALL, D. B. Fundamentals of friction and wear of materials. ASM, 1980.
- [32] - INASAKI. Grinding of hard and brittle materials. Annals of the CIRP, vol. 36, Japan, 1987.
- [33] - CORNI, C. Fast single firing for wall-tiling. International Ceramics Journal, N. 43, July/August/September, 1989.
- [34] - LYMAN, T. Metals handbook. American society for metals, 8 th edn, vol. 6, metals park, OH, 1971.
- [35] - YE, T. S. ; SACKS, M. D. Effect of particle size distribution on the sintering of alumina. J. Am. Ceramic Soc. (7), 1988.

[36] - FULLMAN, R. L. Measurement of particle sizes in opaque bodies. Trans. AIME, 197, 447 (1953).

[37] - FULRATH, R. M.; PASK, J. A. Ceramic microstructures. New York, 1966.

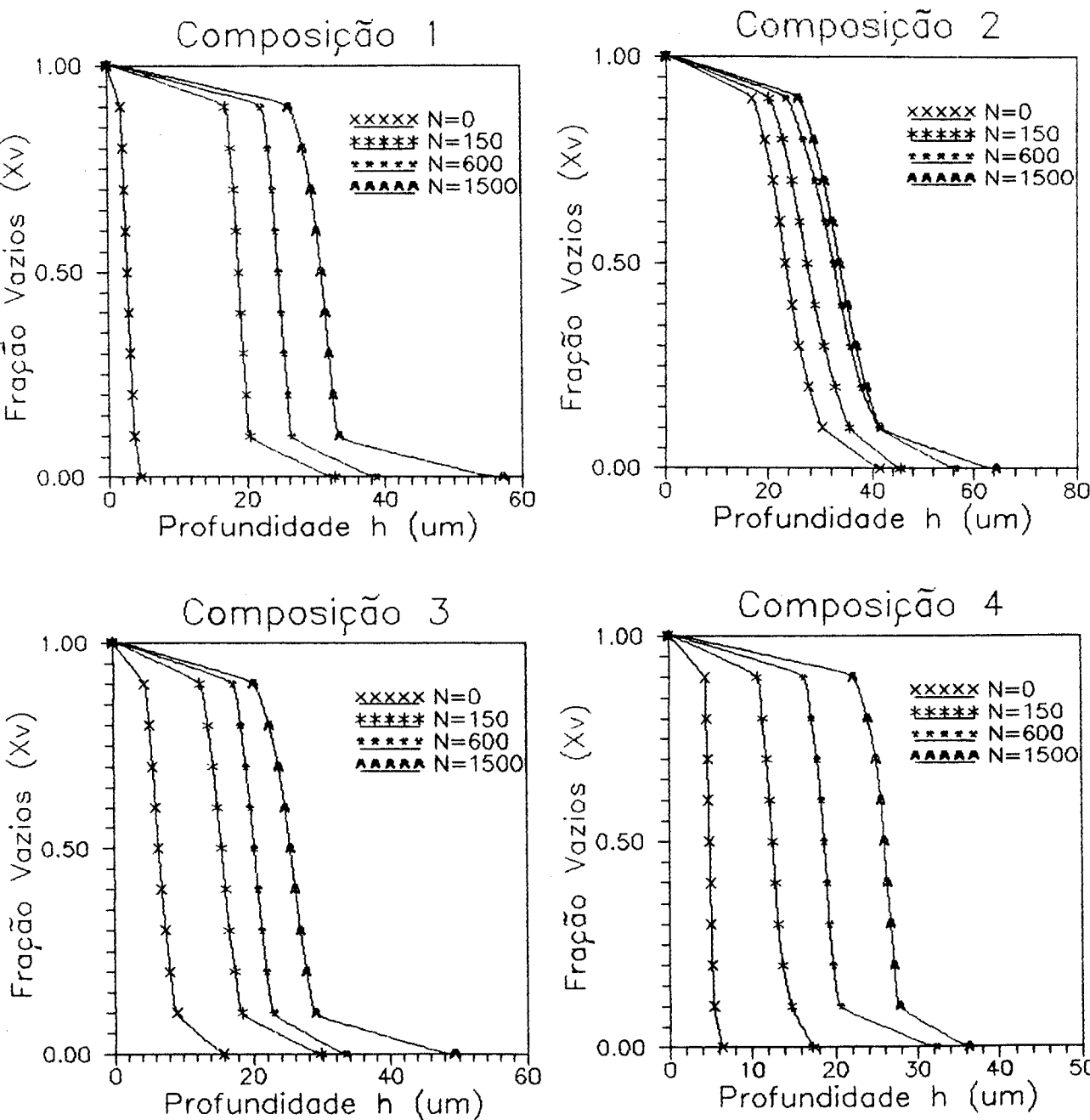
[38] - PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. Técnicas de análise microestrutural. Hemus, São Paulo, 1985.

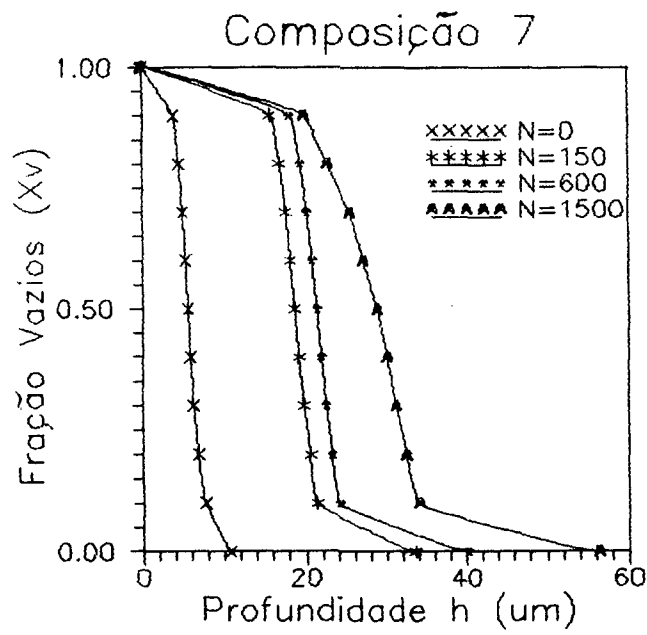
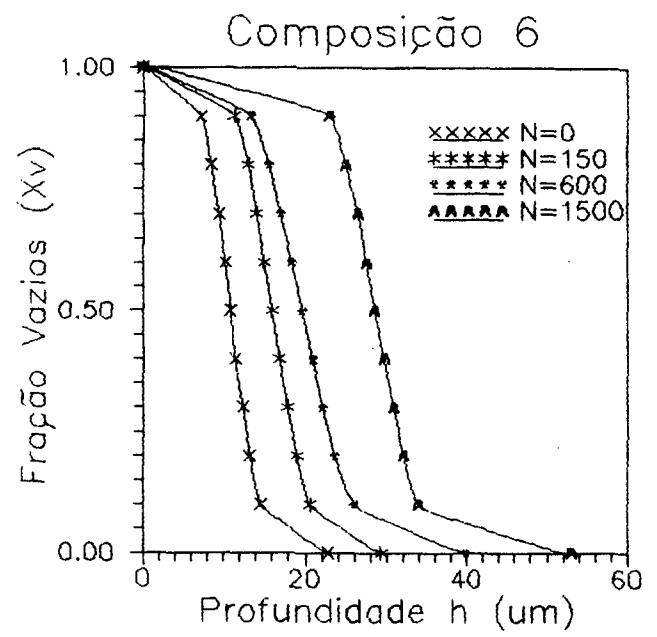
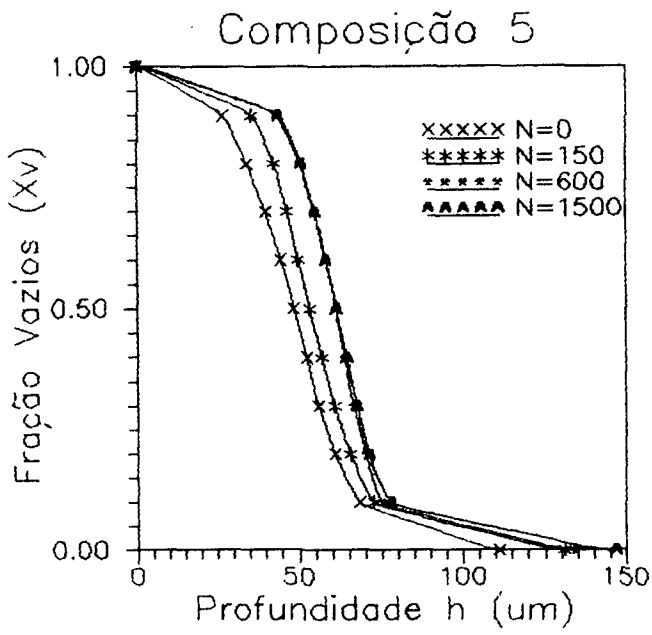
TRABALHOS PUBLICADOS RELACIONADOS COM O TEMA DA DISSERTAÇÃO

- 01 -Oliveira, A. P. N.; Doneda, C.; Alarcon, O. E.** Estudo do desgaste abrasivo em superfícies cerâmicas esmaltadas através da utilização de um rugosímetro. X CBECIMAT - Congresso Brasileira de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia - SP, dez. 1992 - Brasil.
- 02 - Doneda, C.; Oliveira, A. P. N.; Alarcon, O. E.** Caracterização do efeito da alumina e silicato de zircônio em frita de zircônio a partir das curvas de viscosidade. X CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia - SP, dez. 1992 - Brasil.
- 03 - Oliveira, A. P. N.; Doneda, C.; Feijão, J. F. M.; Rosa, F. G.; Alarcon, O. E.** A influência do tamanho de partícula na viscosidade e porosidade de uma frita branca de zircônio. XXXVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba - Pr, maio 1993 -Brasil.
- 04 - Doneda, C; Oliveira, A. P. N.; Alarcon, O. E.** Estudo do efeito de endurecedores em fritas cerâmicas : relação entre porosidade/viscosidade/microestrutura. XXXVII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba - Pr, maio 1993 - Brasil.
- 05 - Oliveira, A. P. N.; Rosa, F. G.; Feijão, J. F. M.; Alarcon, O. E.** Efeito da fração volumétrica e do tamanho de partícula no mecanismo de desgaste abrasivo de vidrados cerâmicos. Trabalho aprovado para apresentação no XXXVIII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, junho 1994 - Brasil.
- 06 - Oliveira, A. P. N.; Feijão, J. F. M. e outros.** Projeto microestrutural de vidrados reforçados com partículas cristalinas de silicato de zircônio. Trabalho aprovado para apresentação no XXXVIII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, junho 1994 - Brasil.
- 07 - Zaro, M. A.; Klein, A. N.; Oliveira, A. P. N. e outros.** Dilatometria aplicada aos materiais processados a partir do pó. Trabalho aprovado para apresentação no XXXVIII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, junho 1994 - Brasil.
- 08 - Doneda, C.; Oliveira, A. P. N.; Zaro, M. A. e outros.** Projeto e desenvolvimento de transdutor ótico para avaliação da abrasão em pisos cerâmicos esmaltados. Trabalho aprovado para apresentação no XXXVIII Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau - SC, junho 1994 - Brasil.
- 09 - Oliveira, A. P. N.; Rosa, F. G.; Alarcon, O. E.** Effect of the volumetric fraction and particle size on the abrasive mechanism in ceramic glazes. World Congress of Ceramic Tiles / QUALICER 94, Castellón, março 1994 - Espanha.
- 10 - Oliveira, A. P. N.; Rosa, F. G.; Alarcon, O. E.; Manfredini, T.** Effect of the volumetric fraction and particle size on the abrasive mechanism in ceramic glazes. Artigo a ser publicado na revista INTERCERAM, 1994 - Itália.

ANEXOS

ANEXO I - Curvas de Abbott das composições estudadas.





ANEXO II - Resultados relativo à perda de material com a evolução do processo de desgaste abrasivo, calculados a partir das curvas de Abbott para as composições estudadas.

Composição 1

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/µm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	2,76	-	-
150	18,62	15,86	2,16
600	24,00	21,24	0,92
1500	30,20	27,44	7,68

Composição 2

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/µm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	23,24	-	-
150	27,15	3,91	0,83
600	31,91	8,67	0,57
1500	33,54	10,30	1,07

Composição 3

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/pm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	6,83	-	-
150	15,57	8,74	0,82
600	19,91	13,08	0,01
1500	25,15	18,32	6,07

Composição 4

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/µm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	4,70	-	-
150	12,14	7,44	0,69
600	20,18	15,48	4,23
1500	24,88	20,18	0,76

Composição 5

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/µm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	48,68	-	-
150	55,04	6,36	4,91
600	61,00	12,32	4,92
1500	62,35	13,67	8,44

Composição 6

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/µm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	10,89	-	-
150	15,88	4,99	1,05
600	19,66	8,77	0,69
1500	28,37	17,48	4,45

Composição 7

nº de revoluções	(Ah)N [µm²/µm]	(ΔAh)N [µm²/µm]	σ _{n-1}
0	5,65	-	-
150	18,51	12,86	4,16
600	21,22	15,57	2,21
1500	28,06	22,41	6,70

ANEXO III - Resultados das medidas de porosidade das camadas das composições estudadas.

composição	nº poros / mm²	porosidade total [%]
1	212 (165)	0,61 (0,21)
2	92 (44)	5,31 (4,20)
3	124 (86)	2,13 (2,63)
4	134 (35)	1,08 (0,75)
5	78 (48)	12,12 (9,27)
6	138 (82)	2,03 (1,29)
7	178 (87)	2,80 (2,11)

() - desvio padrão - σ_{n-1}

ANEXO IV - Resultados das medidas dos parâmetros geométricos microestruturais das composições estudadas.

composição	$d\beta$ [μm]	λ [μm]	$fv\beta$
1	-	-	0,000
2	47,7	22,4 (16,2)	0,273 (0,026)
3	(19,5)	39,6 (23,7)	0,134 (0,020)
4		60,3 (42,6)	0,112 (0,011)
5	83,0	47,2 (35,2)	0,300 (0,009)
6	(28,5)	87,2 (52,0)	0,234 (0,018)
7		105,3 (95,0)	0,155 (0,029)

() - desvio padrão - σ_{n-1}

Os desvios entre os livres caminhos médios medidos e projetados, conforme discutido no capítulo 5, são decorrentes do tamanho das partículas de ZrSiO_4 , já que a técnica de peneiramento utilizada levou a valores médios de tamanhos de partículas menores que os reais, e da forma irregular das mesmas. Neste caso, a forma é um fator de grande influência, pois o cálculo da fração volumétrica baseado na equação (1) assume que as partículas são esféricas e uniformemente distribuídas. Como a esfera é a forma geométrica que possui a menor relação volume/superfície, a massa de partículas de silicato de zircônio à qual foi introduzida nas misturas é maior que a realmente necessária para resultar em um livre caminho médio projetado com tais partículas. Este fator associado ao maior tamanho das partículas foi a causa da origem dos desvios ou pequenos livres caminhos médios medidos.